



Pro Gradu -tutkielma

Ilmakehätieteiden maisteriohjelma

Fysiikka/Aerosolifysiikka

**Pisaranhaihdutusmenetelmä erittäin hapettuneiden  
orgaanisten molekyylien tutkimuksessa  
käytettävien massaspektrometrien kalibroimisessa**

Melissa Meder

19.3.2019

Ohjaaja(t): apulaisprofessori, FT Mikael Ehn  
FT Tuija Jokinen

Tarkastaja(t): apulaisprofessori, FT Mikael Ehn  
Prof. FT Tuukka Petäjä

HELSINGIN YLIOPISTO

MATEMAATTIS-LUONNONTIETEELLINEN TIEDEKUNTA

PL 64 (Gustaf Hällströmin katu 2a)  
00014 Helsingin yliopisto



Tiedekunta — Fakultet — Faculty		Koulutusohjelma — Utbildningsprogram — Degree programme	
Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta		Ilmakehätieteiden maisteriohjelma Fysiikka/Aerosolifysiikka	
Tekijä — Författare — Author			
Melissa Meder			
Työn nimi — Arbetets titel — Title			
Pisaranhaihdutusmenetelmä erittäin hapettuneiden orgaanisten molekyylien tutkimuksessa käytettävien massaspektrometrien kalibroimisessa			
Työn laji — Arbetets art — Level	Aika — Datum — Month and year	Sivumäärä — Sidantal — Number of pages	
Pro Gradu -tutkielma	19.3.2019	65	
Tiivistelmä — Referat — Abstract			
<p>Ilmakehässä esiintyvien erittäin hapettuneiden orgaanisten molekyylien (eng. Highly Oxygenated organic Molecules, HOM) tutkimisesta ollaan erittäin kiinnostuneita muun muassa sen takia, että ne ovat oleellisia sekundääristen orgaanisten aerosolien muodostuksessa ja kasvussa niiden heikon haihtuvuuden ansiosta. HOM-yhdisteryhmään kuuluvia yhdisteitä tutkitaan nitraatin avulla kemiallisesti ionisoivien ilmakehänpaineliitännäisten lentoaikamassaspektrometrien (<math>NO_3^-</math>-CI-API-ToF) avulla. Mittauksissa on kuitenkin suuria epävarmuuksia, joita halutaan vähentää kalibroimalla mittalaitteet.</p> <p>HOM-yhdisteryhmän yhdisteiden tutkimuksessa tehtyjen mittausten kalibroimiseksi tässä työssä tutkittiin pisaranhaihdutusmenetelmällä toimivia kalibraattoreita, sekä etsittiin kyseisten yhdisteiden kalibroimiseen sopivia yhdisteitä. Näiden kalibrointiyhdisteiden tulisi olla ominaisuuksiltaan samanlaisia kuin HOMit, eli heikosti haihtuvia orgaanisia yhdisteitä.</p> <p>Tässä tutkielmassa testattiin yhteensä neljää pisaranhaihdutusmenetelmään perustuvaa kalibraattoria. Tutkituista kalibraattoreista KALIKKA-, M- ja T-kalibraattori on kehitetty tämän työn osana. Viimeisimpänä testattu kärsäkalibraattori taas on Kärsa oy:n toimesta kaupallisesti suunniteltu.</p> <p>Kalibrointiyhdisteiksi tutkittiin maloni-, meripihka-, adipiini-, sitruuna- ja rikkihappoa sekä sorbitolia. Validointimittaukset tehtiin heksogeenillä eli RDX:llä sekä asetonilla, joka on haihtuva orgaaninen yhdiste (VOC). Asetonimittaukset tehtiin hydroniumionien avulla tapahtuvalla protoninsiirtoreaktiolla kemiallisesti ionisoivilla lentoaikamassaspektrometreillä (PTR-ToF ja Vocus-PTR).</p> <p>Validointimittausten perusteella tässä tutkielmassa käytetyt analyysimenetelmät sekä teflon-M- ja T-kalibraattorit toimivat oletetusti. Lähes kaikkien tutkittujen yhdisteiden kanssa esiintyi erilaisia vaikeuksia, joiden takia jatkotutkimuksia tarvitaan. Malonihappomittauksia tehtiin kuitenkin niin kattavasti, että sen avulla saatujen tulosten perusteella voidaan sanoa, ettei malonihappo todennäköisesti sovellu kalibrointiyhdisteeksi ainakaan tässä tutkittuja kalibraattoreita käyttäen.</p> <p>Jatkossa voitaisiin tutkia eri yhdisteitä, kuten perfluorinoituja karboksyylihappoja, testata muita liuottimia veden sijaan sekä kehittää edelleen tässä tutkittuja kalibraattoreita. Myös usean kalibrointiyhdisteen liuoksia voisi kokeilla kalibrointiprosessin tehostamiseksi.</p>			
Avainsanat — Nyckelord — Keywords			
CI-API-ToF, HOM, kalibrointi, massaspektrometria, pisaranhaihdutusmenetelmä, menetelmäkehitys			
Säilytyspaikka — Förvaringsställe — Where deposited			
E-thesis, Helsingin yliopisto			
Muita tietoja — Övriga uppgifter — Additional information			



# Sisällysluettelo

<b>1</b>	<b>Johdanto</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Teoria</b>	<b>4</b>
2.1	Ilmakehän hiukkasmuodostuksen kannalta oleellisia yhdisteitä . . . . .	4
2.2	Massaspektrometria . . . . .	7
2.2.1	Lentoaikamassa-analysaattori (Time of Flight, ToF) . . . . .	9
2.2.2	Ilmakehänpainesovitin (Atmospheric Pressure interface, APi) . . . . .	13
2.2.3	Kemiallinen ionisaatio . . . . .	14
2.3	Massaspektrometrien kalibroiminen . . . . .	16
2.3.1	Kalibroitiluvut . . . . .	17
2.3.2	Pisaranhaidutusmenetelmä . . . . .	20
2.4	Suoran sovittaminen ja sovitusten arviointi . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Menetelmät</b>	<b>23</b>
3.1	Kalibroitavat mittalaitteet . . . . .	23
3.1.1	Kemiallisesti ionisoivat ionilähteet . . . . .	24
3.1.2	$\text{NO}_3^-$ -CI-APi-ToF . . . . .	26
3.1.3	PTR-ToF ja Vocus-PTR . . . . .	27
3.2	Kalibraattorit . . . . .	27
3.2.1	KALIKKA . . . . .	28
3.2.2	Materiaaliputkikalibraattori (M-kalibraattori) . . . . .	29
3.2.3	T-pala-kalibraattori (T-kalibraattori) . . . . .	30
3.2.4	Kärsäkalibraattori . . . . .	31
3.3	Kalibroitiliuosten valmistus . . . . .	32
3.3.1	Tarvikkeet ja raaka-aineet . . . . .	33
3.3.2	Valmistusprosessi . . . . .	33
3.4	Mittausmenettelytavat . . . . .	34
3.5	Mittaustietojen analysointi ja kertoimen laskeminen . . . . .	36
3.5.1	Mittaustietojen esikäsittely tofTools-ohjelmalla . . . . .	36
3.5.2	Mittaustietojen jatkokäsittely ja suoran sovittaminen . . . . .	37
3.5.3	Sovitusten analysointi . . . . .	40

<b>4 Tulokset ja Pohdintaa</b>	<b>46</b>
4.1 Testattujen yhdisteiden sopivuus kalibrointiyhdisteiksi . . . . .	46
4.2 Kalibraattorien kehitysprosessi . . . . .	50
4.3 Virheiden arviointi . . . . .	51
4.4 Mittausten aikana esiintyneet ongelmat . . . . .	53
4.5 Kalibraattorien validointi PTR-ToF ja Vocus-PTR mittausten avulla . . . . .	54
<b>5 Johtopäätökset</b>	<b>58</b>
<b>Kirjallisuutta</b>	<b>61</b>

# 1. Johdanto

Ilmakehässä leijuvat nestemäiset, kiinteät tai sekä nesteestä että kiinteästä aineesta koostuvat pienhiukkaset eli aerosolit vaikuttavat Maan albedoon esimerkiksi muuttamalla pilvien heijastavuusominaisuuksia. Albedo kuvastaa maasta heijastuvan ja maahan absorboituvat säteilyn määrää. Aerosolit voivat kasvattaa pilvien heijastavuutta toimimalla pilvipisaroiden tiivistymisytiminä. Jos tiivistymisytimiä on paljon, pilvi koostuu useammasta pienestä pilvipisarasta, jolloin sen optinen paksuus ja siten albedo on suurempi. (Twomey, 1974.) Aerosolit voivat myös suoraan vaikuttaa maahan tulevan säteilyn määrään. Esimerkiksi troposfäärin sulfaattia sisältävät aerosolit heijastavat maahan tulevaa säteilyä takaisin avaruuteen vähentäen Maan säteilypakotetta. Aerosolit voivat siis vaikuttaa ilmakehään ja siten ilmaston muutokseen suoraan itse heijastamalla tai epäsuorasti vaikuttamalla pilvien ominaisuuksiin. Aerosolien vaikutuksen suuruudella on kuitenkin suuret epävarmuudet, mutta sen uskotaan vaikuttavan heikentävästi ilmaston muutokseen, vähentäen Maan säteilypakotetta. (Charlson et al., 1992; IPCC, 2013.)

Aerosoleja voi muodostua suoraan ilmakehään esimerkiksi biomassan ja fossiilisten polttoainesten palamisessa tai tulivuoren purkauksien yhteydessä. Näitä aerosoleja kutsutaan primäärisiksi aerosoleiksi. Ilmakehän kaasuista muodostuvat aerosolit ovat taas sekundäärisiä aerosoleja. (Hallquist et al., 2009) Ilmakehässä uusien hiukkasten muodostus alkaa sillä, että kaasumolekyylit voivat tarttua toisiinsa sähköstaattisten vuorovaikutusten avulla muodostaen molekyyliyrppäitä eli klustereita, mikäli molekyylien ominaisuudet sen sallivat (Kulmala et al., 2014). Muodostuvat klusterit voivat kasvaa uusien molekyylien törmätessä ja tarttuessa niihin, mutta ne voivat myös kutistua molekyylien haihtuessa niistä. Jos klusterit kasvavat tarpeeksi suuriksi, että niiden kasvua ei enää rajoita molekyylien haihtuminen, uuden hiukkasen katsotaan muodostuneen. Hiukkasen kasvuun vaikuttavat sekä hiukkasmuodostukselle tärkeät esiastekaasut että niistä muodostuneet klusterit ja hiukkaset, jotka voivat kaikki törmäillä muodostuneen hiukkasen kanssa kasvattaen sitä (Lehtipalo et al., 2016).

Sekundääristen epäorgaanisten aerosolien muodostusprosessit ovat melko hyvin tunnettuja, sen sijaan sekundääristen orgaanisten aerosolien (SOA) muodostusprosesseihin liittyy suurin epävarmuuksia. Sekundääristen orgaanisten aerosolien tiedetään muodostuvan haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) hapettumistuotteista. (Hallquist et al., 2009.) Osasta haihtuvista orgaanisista yhdisteistä muodostuu lopulta erittäin hapettuneita orgaanisia molekyyliä (HOM), jotka ovat tyypillisesti erittäin heikosti haihtuvia yhdisteitä (Ehn et al., 2014). Se-

kundäariset orgaaniset aerosolit muodostuvat siis HOM-yhdisteryhmän yhdisteistä, ja niiden uskotaan muodostavan suurimman osan kaikista orgaanisista aerosoleista. Muun muassa tämän takia HOM-yhdisteryhmän yhdisteisiin liittyviä tutkimuksia on tehty paljon. (Bianchi et al., 2019.) Myös pelkästään ilmakehän koostumuksen tutkimisen ja ymmärtämisen kannalta on tärkeää tutkia näitä yhdisteitä.

Erittäin hapettuneita orgaanisia molekyylejä tutkittaessa käytetään tyypillisesti nitraatin avulla kemiallisesti ionisoivia ilmakehänpaineliitännäisiä lentoaikamassaspektrometrejä (Juninen et al., 2010; Jokinen et al., 2012; Ehn et al., 2014). Mittalaitteita käytetään niiden käyttämän kemiallisen ionisaation valikoivuuden ansiosta (Hytinen et al., 2018). Mittauksissa esiintyy kuitenkin suuria epävarmuuksia, minkä takia mittalaitteiden kalibroimiseen HOM-yhdisteryhmän yhdisteiden havaitsemiseen on kehitettävä kalibroitimetodeja.

Kalibroinnin tarkoituksena on määritellä kullekin yhdisteelle tyypillinen laitteen herkkyys, joka siis kertoo tietyn konsentraation laitteessa aikaansaaman signaalin (Bertram et al., 2011; Vogel et al., 2013; Lopez-Hilfiker et al., 2014; Yuan et al., 2016). Laitteille voidaan myös määritellä yhdistekohtainen havaitsemisraja, joka kertoo alimman yhdisteen konsentraation, jonka laitteella voi havaita (Bertram et al., 2011; Yuan et al., 2016). Vaihtoehtoisesti kalibroitimittausten pohjalta voidaan määritellä yhdistekohtainen kalibroitikerroin, jonka avulla mittaustiedot voidaan korjata vastaamaan ilmakehän pitoisuuksia (Jokinen et al., 2012).

Erilaisia kalibroitimenetelmiä hyödyntäviä kalibrointeja on tehty jo pitkään. Eisele and Tanner (1993) kehittivät kalibroitimenetelmän rikkihappo- ja metaanisulfonihappo-mittausten kalibrointiin. Siinä tunnetun konsentraation omaava virtaus otsonia  $O_3$  fotolysoidaan hydrokssyliradikaaleiksi  $OH$ , joista muodostetaan rikkihappoa  $H_2SO_4$  antamalla sen reagoida rikkidioksidin  $SO_2$  kanssa. (Eisele and Tanner, 1993.) Kürten et al. (2012) kehittivät vastaavasti toimivan rikkihappokalibraattorin, jossa  $OH$ -radikaalien tuotanto tehdään veden eikä otsonin fotolyysillä. Kalibrointeja voidaan myös tehdä eri metodeja ja yhdisteitä käyttäen. Esimerkiksi Bertram et al. (2011) tekivät kalibrointeja hyödyntäen permeaatioputkea, jonka avulla voidaan luoda vakiokonsentraatio halutulla yhdisteellä asettamalla permeaatioputki sopivaan lämpötilaan. Yhdiste on permeaatioputken sisällä, ja sitä vapautuu putkesta lämmityksen seurauksena. (Bertram et al., 2011.) Vogel et al. (2013) taas hyödynsivät pisananhaihdutusmenetelmää kalibroinneissaan. He haihduttivat liuosta, jossa on tunnettu määrä kalibrointiin käytettävää yhdistettä, kuumennetulta ruostumattomasta teräksestä tehdyltä pinnalta, ja mittasivat haihtumisesta syntyneen konsentraation. (Vogel et al., 2013.)

Pisananhaihdutusmenetelmän etuna on sen käytön mutkattomuus sekä se, että menetelmään perustuvilla kalibraattoreilla voidaan testata monia eri yhdisteitä. Kürten et al. (2012) kehittämän kalibraattorin toiminnan kannalta on oleellista, että fotolysoiva valaisin toimii oleteusti, minkä takia kalibraattori itse on myös kalibroitava, jotta sitä voidaan käyttää. Koska kalibrointia varten ei tarvitse tuntea esimerkiksi tarkkaa haihduttamislämpötilaa, ei pisananhaihdutusmenetelmällä toimivia kalibraattoreita tarvitse kalibroida ennen niiden käyttöä. Permeaatioputki- ja rikkihappokalibraattorin tapauksessa kalibroitava yhdiste on aina sama. Vaikka permeaatioputken voi vaihtaa eri yhdisteiden testaamiseksi, pisananhaihdu-



tusmenetelmällä useiden yhdisteiden tutkiminen on helppoa. Menetelmää varten tarvitaan vain halutusta yhdisteestä tehty kalibrointiliuos, haihtumispinta ja lämmitin, jonka avulla haihdutusprosessia tehostetaan. Joustavuutensa ansiosta kalibraattoreita voidaan käyttää ominaisuuksiltaan erilaisten yhdisteiden mittausten kalibrointiin.

Pisaranhaihdutusmenetelmää ei ole aiemmin käytetty erittäin hapettuneiden orgaanisten molekyylien kalibrointiin sopivilla yhdisteillä, eikä mitään standardeja ole vielä olemassa (Heinritzi et al., 2016). Tämän tutkielman tavoitteena onkin testata ja kehittää pisaranhaihdutusmenetelmään perustuvia kalibraattoreita, sekä tutkia mittausten avulla, mitkä yhdisteet sopivat kalibrointiyhdisteiksi tällä menetelmällä tehtäviin erittäin hapettuneiden orgaanisten molekyylien kalibrointiin.

## 2. Teoria

Ilmakehässä esiintyy yhdisteitä, joiden mittaamisesta ollaan kiinnostuttu, mutta joita ei ole vielä voitu kuvailla kvantitatiivisesti mittauksissa esiintyvien epävarmuuksien takia. Siksi kyseisille yhdisteille ollaan etsitty sopivia kalibroimisyhdisteitä sekä kalibraattoreita, joilla mittauksissa käytettyjen mittalaitteiden eli kaasufaasista mittaavien kemiallisesti ionisoivien ilmakehäpaineliitännäisten lentoaikamassaspektrometrien kalibroiminen saataisiin tehtyä. Kalibroimismenetelmänä käytetään pisaranhaihdutusmenetelmää, jossa liuottimeen liuotetut kalibrointiyhdisteet saadaan kaasufaasiin haihduttamalla. Näin luodaan tunnettu konsentraatio kalibrointiyhdistettä, jonka avulla mittalaitteen vaste voidaan määritellä.

Tässä pääluvussa esitellään tutkimuksissa käytettyjen massaspektrometrien perusperiaatteet, sekä kerrotaan, miten massaspektrometrejä kalibroidaan tässä työssä pisaranhaihdutusmenetelmällä sekä aiemmissa tutkimuksissa. Lopuksi esitellään, miten kalibrointimittauksia analysoidaan, jotta saadaan laitetta kuvaavat ja mittaustietojen korjaamisessa käytettävät kalibrointiluvut.

### 2.1 Ilmakehän hiukkasmuodostuksen kannalta oleellisia yhdisteitä

Ilmakehässä on useita molekyyliä, joiden tutkimisesta ollaan kiinnostuttu esimerkiksi sen takia, että niillä on merkittävä rooli uusien hiukkasten muodostuksessa ja kasvussa. (Ehn et al., 2014) Näitä molekyyliä voidaan kuvata niiden yhden tai useamman eri ominaisuuden, esimerkiksi haihtuvuuden tai kemiallisen rakenteen avulla. Donahue et al. (2012) tekivät haihtuvuuteen perustuvan määrittelyn ilmakehän molekyyliille tarkastelemalla yhdisteiden efektiivistä saturaatiokonsentraatiota  $C^*$  ( $[C^*] = \frac{\mu g}{m^3}$ ), joka siis kuvaa yhdisteiden haihtuvuutta.

Tässä luvussa esitellään lyhyesti tämän opinnäytetyön kannalta tärkeät yhdisteryhmät ja niihin liittyvät termit ja kirjainlyhenteet.

## **Erittäin heikosti haihtuvat orgaaniset yhdisteet (ELVOC)**

Erittäin heikosti haihtuvat orgaaniset yhdisteet (eng. Extremely Low Volatility Organic Compounds, ELVOC) ovat yhdisteitä, jotka tiivistyvät kaasufaasista mille tahansa olemassa olevalle pinnalle ja vaikuttavat hiukkasmuodostukseen. Niiden haihtuvuus on  $C^* < 3 \cdot 10^{-5} \frac{\mu g}{m^3}$ . (Donahue et al., 2012; Bianchi et al., 2019)

Erittäin heikon haihtuvuutensa takia näitä yhdisteitä on vaikea mitata, sillä ne tarttuvat käytännössä mille tahansa pinnalle eivätkä enää haihtu niiltä, jolloin mittausten tuottama signaali on pienempi kuin mitä sen pitäisi olla. Niiden mittaamiseen liittyykin suuria epävarmuuksia, ja esimerkiksi seinähäviöt ovat suuret. (Bianchi et al., 2019)

## **Heikosti haihtuvat orgaaniset yhdisteet (LVOC)**

Heikosti haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (eng. Low Volatility Organic Compounds, LVOC) haihtuvuus on välillä  $3 \cdot 10^{-5} \frac{\mu g}{m^3} < C^* < 0,3 \frac{\mu g}{m^3}$ , ja ne voivat tiivistyä olemassa oleviin hiukkasiin, jotka ovat tarpeeksi suuria. Nämä yhdisteet haihtuvat pienimmistä hiukkasista kelvin efektin seurauksena. (Donahue et al., 2012; Bianchi et al., 2019.) Toisin sanoen LVOC-yhdisteryhmän yhdisteet eivät osallistu hiukkasmuodostuksen aivan ensimmäisiin vaiheisiin, vaan vaikuttavat olemassa olevien klustereiden ja hiukkasten kasvuun.

Kuten aiemmin kuvaillun ELVOC-yhdisteryhmän tapauksessa, näitä yhdisteitä on myös hankala mitata niiden heikon haihtuvuuden takia. Yhdisteet vuoroin tiivistyvät ja haihtuvat laitteiston seinämiltä aiheuttaen niin sanottuja muisti-ilmiöitä, joissa edellinen mittaus vaikuttaa seuraavaan vääristäen tuloksia.

## **Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC)**

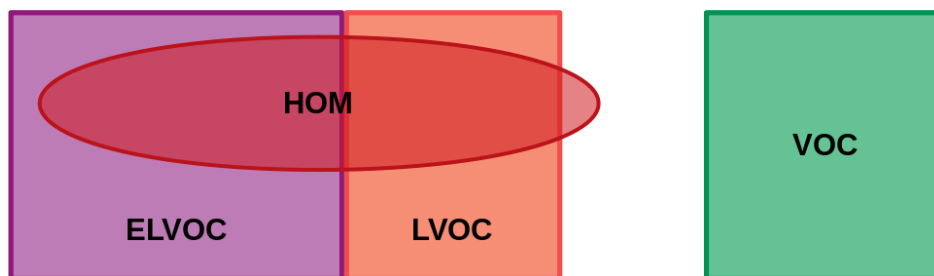
Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (eng. Volatile Organic Compounds, VOC) haihtuvuus on  $C^* > 3 \cdot 10^6 \frac{\mu g}{m^3}$ , joten ne esiintyvät ilmakehän oloissa aina kaasufaasissa. Niillä on kuitenkin suuri merkitys ilmakehän kemiallisissa reaktioissa, muun muassa siksi, koska kyseisten yhdisteiden pitoisuudet ovat tässä esitellyistä yhdisteryhmistä tyypillisesti suurimmat. Edellä esitellyt heikommin haihtuvien yhdisteiden yhdisteryhmät muodostuvat VOCeista niiden hapettuessa. (Donahue et al., 2012; Bianchi et al., 2019)

Näiden yhdisteiden mittaaminen on helpompaa kuin erittäin heikosti ja heikosti haihtuvien yhdisteiden mittaaminen, koska nyt seinähäviöiden merkitys on hyvin pieni – mittalaitteen seinämiin tarttuvat molekyylit haihtuvat nopeasti takaisin kaasufaasiin, mistä ne voidaan mitata.

## Erittäin hapettuneet orgaaniset molekyylit (HOM)

Erittäin hapettuneet orgaaniset molekyylit (eng. Highly Oxygenated organic Molecules, HOM) on yhdisteryhmä, jonka määritelmää on aivan viimeaikoina yhtenäistetty. Nämä molekyylit muodostuvat peroksidiradikaalien autoksidaatiossa, jossa ilmakehän happimolekyyli  $O_2$  kiinnittyy radikaalimolekyylin sisäisestä vetyatomin siirroksella muodostuneeseen alkyyli- ja peroksidiradikaaliin ja muodostaa uuden hapettuneemman vetyperoksidiradikaalin. Peroksidiradikaali siis hapettuu molekuläärisen hapen avulla ilmakehän oloissa. HOM-yhdisteryhmään kuuluvassa molekyylissä on yleensä kuusi happiatomia tai enemmän, vaikka jotkin yhdisteet lukeutuvat tähän yhdisteryhmään sisältäen vain viisi happiatomia. Erittäin hapettuneiden orgaanisten molekyylin muodostus tapahtuu ilmakehän olosuhteissa kaasufaasissa, jolloin esimerkiksi palamisreaktioissa muodostuvat molekyylit eivät lukeudu HOM-yhdisteryhmään vaikka ne olisivat muuten ominaisuuksiltaan sopivia. (Bianchi et al., 2019)

HOM-yhdisteryhmä kuvaa siis ilmakehän oloissa merkittäviä yhdisteitä, jotka ovat erittäin heikosti haihtuvia tai heikosti haihtuvia, eli ne tiivistyvät herkästi erilaisille pinnoille vaikuttaen merkittävästi esimerkiksi aerosolien muodostukseen. Molekyylissä olevien happiatomien lukumäärä antaa osviittaa molekyylin haihtuvuudesta: mitä enemmän molekyylissä on happiatomeja, sen huonommin haihtuva yhdiste on yleensä kyseessä (Kroll and Seinfeld, 2008). On kuitenkin huomioitava se, ettei happiatomien lukumäärä ole ainoa tekijä, joka vaikuttaa aineen haihtuvuuteen. Esimerkiksi erilainen molekyylin rakenne voi saada aikaan hyvin erilaiset haihtuvuudet yhdisteille, joissa on sama määrä happiatomeja. HOM-yhdisteryhmän ja aineen haihtuvuuteen perustuvien määritelmien välinen kvantitatiivinen suhde on esitetty kuvassa 1. (Bianchi et al., 2019)



**Kuva 1:** Eulerdiagrammi käsitteiden ”erittäin hapettuneet orgaaniset molekyylit” eli HOM, ”erittäin heikosti haihtuvat orgaaniset yhdisteet” ELVOC, ”heikosti haihtuvat orgaaniset yhdisteet” LVOC ja ”haihtuvat orgaaniset yhdisteet” VOC kvantitatiivisesta suhteesta. HOM-yhdisteryhmä sisältää siis ELVOC- ja LVOC-ryhmiin kuuluvien yhdisteiden lisäksi muita yhdisteitä, mutta ei ollenkaan yhdisteitä, jotka lukeutuvat VOC-ryhmään. (Mukaillen Bianchi et al. 2019, kuva 2)

## Kaasumainen rikkihappo $H_2SO_4$

Poiketen aiemmista, rikkihappo ei ole yhdisteryhmä vaan tietty ilmakehässä syntyvä molekyyli. Rikkihappo on vahva happo, jolla on merkittävä rooli ilmakehän uusien hiukkasten muodostuksessa (Paasonen et al., 2010). Se on heikosti haihtuva yhdiste, eli se tiivistyy herkästi

erilaisille pinnoille, ja se esiintyy ilmakehässä neutraalina molekyylinä  $H_2SO_4$ . Troposfäärin olosuhteissa rikkihappo ei yksin tai veden kanssa muodosta tyypillisesti kovin vakaita molekyyliryppäitä eli klustereita, vaan se tarvitsee yleensä emäksen, kuten dimetyyliamiinin (DMA) stabiloimaan muodostuvia klustereita, jotta klustereiden kasvu olisi mahdollista. (Kirkby et al., 2011.)

Jokinen et al. (2012) tutkivat nitraatin avulla kemiallisesti ionisoivaa ilmakehänpaineliitännäistä lentoaikamassaspektrometriä, ja he huomasivat, että ilmakehän rikkihappopitoisuutta voitiin mitata kyseisellä mittalaitteella pitoisuuden ollessa vähintään  $C_{H_2SO_4} = 3,6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$ . Mittausten epävarmuuden vähentämiseksi mittalaitteelle on kehitetty rikkihappokalibrointimetodi (Kürten et al., 2012).

## 2.2 Massaspektrometria

Massaspektrometrit ovat mittalaitteita, jotka erottelevat molekyyliryppäät toisistaan niiden massan  $m$  ja varauksen  $q$  suhteen perusteella. Massaspektrometrit tuottavat mittaustietoja, jotka kertovat kunkin mitattavan massan yleisyyden tai konsentraation, eli ne tuottavat massaspekttrin, jonka avulla voidaan tehdä päätelmiä esimerkiksi tutkittavan aineen kemiallisesta koostumuksesta tai pitoisuuksista. Ne ovat hyvin suosittuja analyttisen tutkimuksen parissa muun muassa laitteiden suuren herkkyyden, nopeuden ja sovellusten monipuolisuuden ansiosta. Massaspektrometrejä käytetään yleisesti esimerkiksi ilmakehän koostumuksen tutkimuksessa. (de Hoffmann and Stroobant, 2007)

Varausta tarkastellaan varauksen suuruutena  $q = |q|$ , ja massa-varaus-suhteen yksikkönä voidaan käyttää yksikköä thomson  $Th = 1.036420 \cdot 10^{-8} \frac{kg}{C}$ . On huomionarvoista, että yleensä tuloksia ilmoitettaessa varaus on korvattu varausluvulla  $z$  ( $\frac{m}{q} \iff \frac{m}{z}$ ), joka kertoo varauksen  $q$  aiheuttavien alkeisvarausten  $e = 1.6 \cdot 10^{-19} C$  lukumäärän  $q = ze$ . Massa on yleensä esitetty atomimassayksiköissä  $u = 1.660540 \cdot 10^{-27} kg$  tai daltoneissa  $Da$ . (de Hoffmann and Stroobant, 2007)

Massaspektrometrit koostuvat yleensä ionilähteestä, massa-analysaattorista, havaitsimesta ja tietokoneesta. Ionilähdettä tarvitaan varaamaan neutraaleja yhdisteitä, jotta niiden analysoiminen sähkömagneettisia kenttiä hyödyntäen massa-analysaattorissa olisi mahdollista. Jos näytteet ovat valmiiksi varautuneita, ionilähdettä ei tarvita. Massa-analysaattori erottelee ionit niiden  $\frac{m}{z}$  arvon perusteella, minkä jälkeen havaitsin havaitsee tutkittavat ionit ja tietokone muuntaa havaitsimen tuottamat tiedot fysikaalisiksi suureiksi, kuten tietyn  $\frac{m}{z}$  arvoa vastaavien ionien havaitsimelle tuottamien osumien lukumääräksi aikayksikössä. (de Hoffmann and Stroobant, 2007)

Erilaisia ionilähteitä on hyvin monia. Ionilähteen toiminta voi perustua esimerkiksi kemialliseen ionisaatioon, jossa neutraalien molekyylien ja varaaajaionien välisten kemiallisten vuorovaikutusten seurauksena neutraalit molekyylit saavat varauksen. Varautumisen voi saada aikaisiksi myös esimerkiksi laserin avulla, jolla voidaan höyrystää ja varata kiinteitä näytteitä,

tai sähkösumutusionisoinnin (Electrospray Ionization, ESI) avulla, jossa voimakas sähkökenttä aiheuttaa varausten kerääntymisen nestemäisen näytteen pinnalle. Nesteen pinta hajoaa varausten ja sähkökenttien vaikutuksesta, jolloin nestemäisestä näytteestä muodostuu pienempiä varattuja pisaroita, joista liuottimen haihduttua muodostuu varautuneita molekyylejä, joita voidaan tutkia massa-analysaattorilla. Kahdessa jälkimmäisessä ionisaatiomenetelmässä tutkittava näyte hajoaa pienemmiksi osiksi varautumisen seurauksena, sillä näytteen varautuminen perustuu siihen. Sen sijaan kemiallisessa ionisaatiossa tätä ei tapahtu yhtä helposti, ja tutkittava molekyyli todennäköisemmin säilyttää varautumista lukuunottamatta alkuperäisen massansa. (de Hoffmann and Stroobant, 2007)

On yleistä, että varatut molekyylit ja molekyyliryppäät ovat vain kertaalleen varattuja ( $z = 1$ ), joten  $\frac{m}{z}$  arvoista voidaan suoraan nähdä tutkittavien klustereiden massa. Jos klusteri on iso, moninkertaisen varautumisen mahdollisuus on olemassa. Moninkertainen varautuminen johtaa siihen, että suurimassainen klusteri havaitaan pienempimassaisena kuin mitä se oikeasti on, sillä laite ei pysty tunnistamaan ionin varauksen suuruutta. Moninkertaisesti varautuneen ionin  $\frac{m}{q}$ -arvo vastaa siis pienempimassaisen kertaalleen varatun ionin  $\frac{m}{q}$  arvoa (de Hoffmann and Stroobant, 2007)

Ionilähteiden tavoin erilaisia massa-analysaattoreita on hyvin paljon, ja jokainen perustuu hieman erilaiseen erottelumenetelmään. Esimerkiksi kvadrupolimassa-analysaattorit erottelevat tietyn  $\frac{m}{z}$  arvon omaavat ionit kaikista muista hyödyntäen jaksollisesti muuttuvaa sähkökenttää. Kvadrupolit siis tuottavat mittaustietoa vain yhden  $\frac{m}{z}$  arvon omaavista ioneista kerrallaan. Toinen esimerkki on elektrostaattinen ansa tai Orbitrap, jossa ionit laitetaan suljetulle ympyrä- tai ovaalille lentoradalle sähkökentän avulla, missä ne oskilloivat aineen  $\frac{m}{q}$ -arvosta riippuvalla taajuudella. Oskilloivien ionien tuottama sähkövirta mitataan ja se muutetaan Fourier muunnoksen avulla yksittäisiksi taajuuksiksi ja amplitudeiksi, joiden pohjalta massaspektri luodaan. Kolmantena esimerkkinä ovat lentoaikamassa-analysaattorit, joissa ionit erotellaan niiden lentoaikojen perusteella. Kahdella jälkimmäisellä menetelmällä tuotetaan mittaustietoja samanaikaisesti kaikista tarkasteltavista  $\frac{m}{z}$  arvoista. (de Hoffmann and Stroobant, 2007) Lentoaikamassa-analysaattorien toimintaa tutustutaan tarkemmin myöhemmin tässä opinnäytetyössä.

Massa-analysaattorien toiminnan kannalta on siis oleellista, että molekyylit ovat varauksellisia, jotta niiden erottelun voi tehdä sähkömagneettisia kenttiä hyödyntäen. Tämän lisäksi massa-analysaattorit toimivat hyvin alhaisissa paineissa, jotta ionit säilyttäisivät mahdollisimman hyvin varauksensa, eivätkä menettäisi sitä törmäysten seurauksena. Tämän lisäksi hyvin alhainen paine takaa sen, ettei jännitepurkauksia tapahdu korkeajännitteitä käytettäessä. (de Hoffmann and Stroobant, 2007)

Seuraavaksi esitellään tarkemmin tässä opinnäytetyössä tutkitun mittalaitteen osat: lentoaikamassa-analysaattori ja sen toiminnan perusteet, kuvaillaan massa-analysaattoriin liitettävä sovitin, joka mahdollistaa ionien mittaamisen ilmanpaineesta reaaliaikaisesti, sekä lopuksi esitellään neutraalien molekyylien reaaliaikaisen mittaamisen ilmakehästä mahdollistavan kemiallisen ionisaation peruseräkkeet.

### 2.2.1 Lentoaikamassa-analysaattori (Time of Flight, ToF)

Lentoaikamassa-analysaattoreissa erimassaiset ionit erotellaan niiden lentoajan avulla. Laite toimii hyvin alhaisessa paineessa, lähes tyhjiössä, jotta analysoitavat ionit eivät törmäisi muiden molekyylien kanssa ajautuen pois lentoradoiltaan ja jotta ne eivät menettäisi varaustaan osuessaan laitteen seinämiin (de Hoffmann and Stroobant, 2007). Nämä massa-analysaattorit ovat yleisesti käytössä ilmakehän molekyylien tutkimuksessa.

Tarkastellaan aluksi ideaalista lentoaikamassa-analysaattoria, jossa ionit kulkevat lineaaris- ta reittiä (kuva 2). Ionit ohjataan massa-analysaattoriin siten, että niiden nopeus on vain y-suuntaista. Jokaiselle analysaattoriin saapuvalle ionille (varaus  $q$ , massa  $m$ ) annetaan sama määrä kineettistä energiaa sähkökentän  $\vec{U}$  avulla siten, että kaikki energia menee x-suuntaiseen liikkeeseen. Tällöin ionien x-suuntainen liike-energia on

$$K_x = qU = \frac{1}{2}mv_x^2, \quad (2.1)$$

jossa  $v_x$  on ionien x-suuntainen nopeus. Yhtälöstä 2.1 voidaan ratkaista nopeus  $v_x$

$$v_x = \sqrt{\frac{2qU}{m}} \quad (2.2)$$

Kaikki ionit kulkevat saman kokonaismatkan  $d$  x-suunnassa lentoaikamassa-analysaattorin sisällä. Koska ionien nopeus  $v_x$  on vakio matkan  $d$  aikana, voidaan nopeus ilmoittaa lentoajan  $t$  ja matkan  $d$  avulla

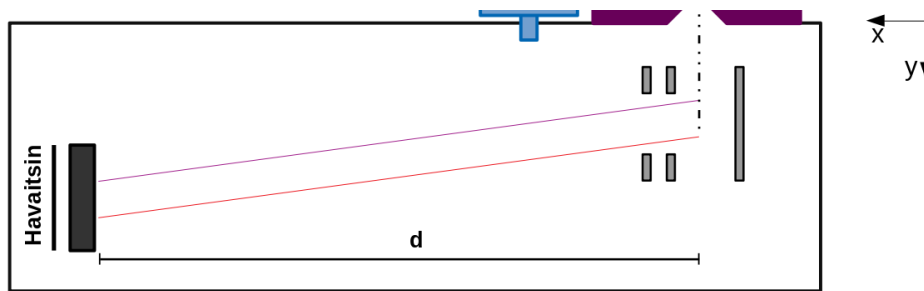
$$v_x = \frac{d}{t}. \quad (2.3)$$

Sijoittamalla yhtälö 2.3 yhtälöön 2.2 ja ratkaisemalla lentoaika  $t$  saadaan

$$t = \sqrt{2U}d\sqrt{\frac{m}{q}}. \quad (2.4)$$

Yhtälöstä 2.4 nähdään, että lentoaika on verrannollinen massan ja varauksen suhteen neliöjuureen. Koska yhtälössä 2.4 jännite-ero  $U$  ja lentomatka  $d$  ovat tunnettuja ja vain massa  $m$  ja varaus  $q$  riippuvat tutkittavasta ionista, voidaan ionit erottaa niiden massa-varaus-suhteen perusteella hyödyntäen niiden lentoaikaa  $t$  massa-analysaattorissa. Ionien y-suuntaisella nopeudella ei ole tässä tarkastelussa erottelun kannalta väliä.

Ionien lentoratoja voidaan pidentää, jolloin niiden lentoaikojen ero  $\Delta t$  on suurempi. Tällöin ionit osuvat havaitsimeen suuremmilla aikaväleillä, jolloin laite kykenee erottelemaan ioneja paremmin  $\frac{m}{q}$ -arvon perusteella. Mittalaitteen massaresoluutio on siis sitä suurempi, mitä pitempi lentoaika ioneilla on. Toisaalta ionisäteellä on pidemmällä matkalla enemmän aikaa



**Kuva 2:** Kaavakuva lentoaikamassa-analyssaattorista (ToF), jossa näkyy ionien lineaarinen lentorata punaisella ja violetilla. Ionit tulevat massa-analyssaattoriin pistekatkoviivan osoittamasta aukosta ja kulkevat x-suunnassa matkan  $d$ . Massa-analyssaattorin alhainen paine saadaan aikaan kuvassa vaaleansinisillä suorakaitteilla esitetyn turbopumpun avulla. (Mukaillen Junninen et al. 2010, Kuva 1)

hajautua, jolloin ioneja saapuu havaitsimelle vähemmän kuin lyhyempää lentorataa käytettäessä. Toisin sanoen massa-analyssaattorin herkkyys on sitä pienempi, mitä pidempää lentorataa käytetään. (DeCarlo et al., 2006.) Lentoratojen valinnassa tehdään siis käytännössä vaihtokauppa massaresoluution ja herkkyyden välillä.

Tämän lisäksi lentoaikojen pidentyminen vaikuttaa näytteenottotaajuuteen. Massa-analyssaattoriin saapuville ioneille annetaan energia pulsseittain, eli vain oikeaan aikaan analyssaattoriin saapuvat ionit saavat energia-annoksen (de Hoffmann and Stroobant, 2007). Seuraava energiapulssi voidaan antaa vasta, kun lentoradoillaan olevat ionit ovat saavuttaneet havaitsimen – muuten riskinä on signaalien sekoittuminen. Tällöin pidemmän lentoajan seurauksena massa-analyssaattori voi analysoida pienemmällä taajuudella tutkittavia ioneja.

Lentoratoja pidennettäessä myös itse mittalaitteen koko kasvaa. Hyvin pitkien mittalaitteiden välttämiseksi ionien lentoratoja voidaan muokata sähkökenttien avulla, jolloin ne eivät kuljekaakaan enää lineaarisella radalla, vaan esimerkiksi V:n muotoisella radalla (kuva 3). (Junninen et al., 2010)

Ionien lentoratoja muokataan useista elektrodeista koostuvien reflektroinien (eng. reflectron) avulla. Tässä opinnäytetyössä puhutaan jatkossa heijastimista, joita reflektroinit ovat. Tavallisesti heijastimissa on kaksi eri suuruista vakiosähkökenttää (de Hoffmann and Stroobant, 2007), mutta heijastimen peruseräilyä ymmärtämiseksi sitä ei tarvitse tarkastella tässä.

Tarkastellaan seuraavaksi heijastimen toimintaa yksinkertaisella systeemillä, jossa heijastimiin luodaan vakiosähkökenttää  $E_H = \frac{V_H}{D}$ , jossa  $V_H$  on heijastimen maksimijännite ja  $D$  on heijastimen pituus. Luotu sähkökenttää vastaa siis levykondensaattorin sähkökenttää. Sähkökentän suunta riippuu lentoaikamassa-analyssaattorissa tutkittavien ionien varauksesta: sähkökenttää on aina sen suuntainen, että se hylkii tutkittavia ioneja.

Koska ioni kulkee nyt radalla, jossa sen nopeus ei ole vakio, vaan sitä kiihdytetään sähkökenttien avulla, on tarkastelu hieman monimutkaisempi. Ionin lentoajan voi jakaa osiin sen mukaan, kulkeeko ioni vakionopeudella vai onko se kiihtyvässä liikkeessä heijastimessa. Heijastimien ulkopuolella ionit kulkevat vakionopeudella, ja lineaariselle lentoaikamassa-analyssaattorille johdettu ajan riippuvuus massan ja varauksen suhteesta pätee. Kokonaislen-



toaika  $t_{tot}$  on eri osien lentoaikojen summa

$$t_{tot} = jt_H + kt_l, \quad (2.5)$$

jossa  $j$  on ionin heijastimissa tekemien käyntien lukumäärä,  $t_H$  on lentoaika heijastimessa,  $k$  on vakionopeudellisten osuuksien lukumäärä ja  $t_l$  on lentoaika vakionopeudellisilla osuuksilla, joissa lentoajan käytös vastaa lineaarisen massa-analysaattorin lentoajan käytöstä.

Tarkastellaan erikseen ionin lentoaikaa heijastimessa. Ionin saapuessa heijastimeen katsotaan ajan olevan  $t = 0$  ja kuljetun matkan  $x = 0$ . Ioni saapuu heijastimeen alkunopeudella  $v_0$ , jonka se on saanut saapuessaan massa-analysaattoriin (yhtälön 2.2 mukaan, nyt  $v_x = v_0$ ). Sähkökenttä kohdistaa ioniin hylkivän, pelkästään x-suuntaisen voiman, joten Newtonin toisen lain mukaan

$$F = -qE_H = m \frac{dv}{dt}, \quad (2.6)$$

jossa  $v$  on ionin nopeus x-suunnassa sähkökentässä. Y-suuntainen nopeus ei muutu, joten sitä ei tarkastella tässä. Ratkaisemalla tämä ensimmäisen asteen differentiaaliyhtälö 2.6 saadaan ionin nopeus ajan funktiona

$$v(t) = -\frac{q}{mE_H}t + v_0 \quad (2.7)$$

Ioni viettää heijastimessa kokonaisajan  $t_H$ , ja koska tilanne on symmetrinen, on ioni kulkenut ratansa huippuun ajassa  $t = \frac{1}{2}t_H$ . Radan huipulla ionin nopeus on nolla  $v(\frac{1}{2}t_H) = 0$ , mistä voidaan ratkaista ionin heijastimessa käyttämä kokonaisaika  $t_H$

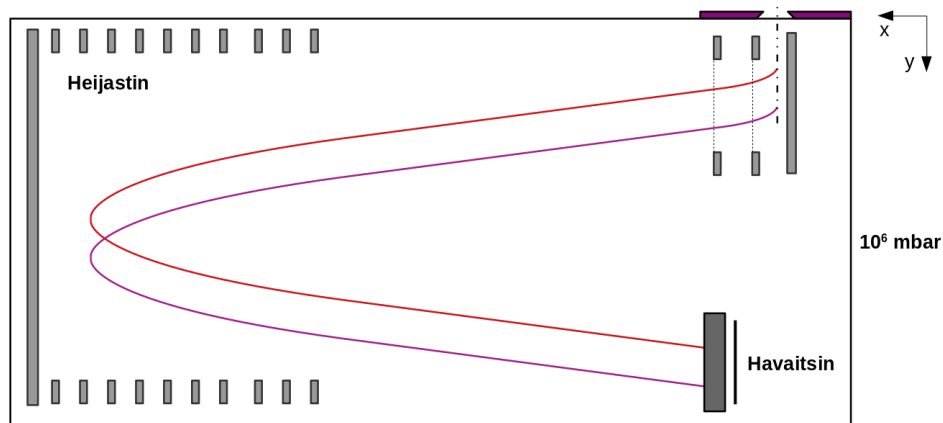
$$t_H = \frac{2v_0m}{qE_H} \quad (2.8)$$

Sijoittamalla alkunopeuden  $v_0$  lauseke (yhtälö 2.3) yhtälöön 2.8 saadaan

$$t_H = \sqrt{\frac{8U}{E_H^2}} \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (2.9)$$

Yhtälöstä 2.9 nähdään, että ionin lentoaika heijastimessa on verrannollinen massan ja varauksen suhteen neliöjuureen. Koska kokonaislentoaika  $t_{tot}$  on osuuksien lentoaikojen summa, on tällöin myös kokonaislentoaika verrannollinen massan ja varauksen suhteen neliöjuureen

$$t_{tot} \propto \sqrt{\frac{m}{q}}. \quad (2.10)$$



**Kuva 3:** Kaavakuva lentoaikamassa-analyysaattorista (ToF), jossa näkyy ionien V-muotoinen lentorata punaisella ja violetilla. Ionit tulevat massa-analyysaattoriin pistekatkoviivan osoittamasta aukosta, ja niiden lentorataa muokataan sähkökenttien avulla muun muassa useista elektrodeista (harmaat suorakaiteet) koostuvassa heijastimessa. Ionit havaitaan havaitsimella (tumman harmaa suorakaide), joka on yleisesti monikanavalevy (Micro-Channel Plate MCP). Massa-analyysaattorin alhainen paine saadaan aikaan turbopumpun avulla. (Mukaillen Junninen et al. 2010, Kuva 1)

Näiden tulosten (yhtälöt 2.4 ja 2.10) perusteella nopeimmat ionit ovat niitä, joilla on pienin  $\frac{m}{q}$  arvo, eli ne havaitaan ensimmäisinä havaitsimella. Mitä suurempi  $\frac{m}{q}$  arvo ionilla on, sitä kauemmin sillä kestää kulkeutua massa-analyysaattorin sisällä havaitsimelle.

Heijastimen käytöstä on radan pidentämisen lisäksi muuta hyötyä. Ideaalisessa tapauksessa kaikki ionit saapuvat massa-analyysaattorille pelkästään y-suuntaisella nopeudella, mutta todellisuudessa ioneilla on hyvin todennäköisesti jo ennen kiihdyttämistä x-suuntaista liike-energiaa ja nopeutta satunnaisella suuruudella. Tästä seuraa, että ioneilla, joilla on sama massa ja varaus, voi olla erisuuruiset nopeudet, johtaen eri lentoaikoihin ja virheelliseen eroteluun. Koska ionien lentoaika heijastimessa riippuu niiden  $\frac{m}{q}$  arvosta ja alkunopeudesta (yhtälö 2.8), samanmassaiset ja -varaukselliset mutta eri nopeuksilla kulkevat ionit viettävät eri ajan heijastimessa – ionit, joiden alkunopeus ja siten alkunopeus on suurempi, viettävät pidemmän aikaa heijastimessa kuin pienenergiset ionit. Sen sijaan lineaarisilla osuuksilla lentoaika on sitä pienempi, mitä suurempi on ionin alkunopeus (yhtälöt 2.1 ja 2.4). Heijastimessa lentoajat käyttäytyvät siis päinvastoin ionin alkunopeuden suhteen, joten suorilla osuuksilla syntyvä lentoaikojen ero kutistuu tai katoaa kokonaan sopivasti valitun sähkökentän voimakkuuden avulla ionien ollessa heijastimen sähkökentässä. Itseasiassa juuri tämä ominaisuus on pääsyy heijastimen käytölle (de Hoffmann and Stroobant, 2007).

Aiemmassa tarkastelussa ei otettu huomioon ionien y-suuntaista liike-energiaa ja nopeutta. Nämä tulee kuitenkin ottaa huomioon, sillä vain tietyn  $\frac{m}{q}$  arvosta riippuvan y-suuntaisen nopeuden omaavat ionit kulkevat massa-analyysaattorin sisällä tarkoitettua lentorataa ja saavuttavat havaitsimen. Liian nopeasti y-suunnassa kulkevat ionit törmäävät laitteen seinämiin, ja liian hitaasti kulkevat käyttävät paljon ajateltua pidemmän ajan massa-analyysaattorissa, aiheuttaen vääristymiä signaaleihin, jos ne saavuttavat havaitsimen.

Oikean lentoradan aikaansaamiseksi ionit kiihdytetään sähkökentän avulla y-suunnassa sopi-

vasti ennen kuin ne saapuvat itse lentoaikamassa-analysaattoriin. Kiihdytyksen on vastattava massa-analysaattorissa tehtävää kiihdytystä siten, että ioni kulkee y-suunnassa kiihdyttimen ja havaitsimen välisen välimatkan samassa ajassa kuin se kulkee x-suunnassa kokonaismatkan (joka riippuu käytetystä lentoradasta).

### 2.2.2 Ilmakehänpainesovitin (Atmospheric Pressure interface, APi)

Tässä opinnäytetyössä käytetylle lentoaikamassa-analysaattorille on tyypillistä, että sen sisällä oleva paine on lähellä tyhjiötä  $P_{ToF} = 10^{-6} \text{ mbar} = 10^{-4} \text{ Pa}$  (Junninen et al., 2010), joten sillä ei voi ottaa näytteitä suoraan ilmakehän paineesta (normaali ilmanpaine  $P = 101325 \text{ Pa}$ ) ilman merkittäviä vaikutuksia tutkittaviin ioneihin. Esimerkiksi ionisäteen siirtyessä korkeammasta paineesta matalampaan se laajenee ja ionien lentoradoista tulee hyvin satunnaisia. Jos alemmassa paineessa on kuitenkin muita molekyylejä, joiden kanssa ionit voivat törmäillä ja luovuttaa liike-energiaansa, niiden satunnainen liike pienenee. Jos taas ionit ohjataan suoraan lähes vakuumiin, saavat ionit hyvin erilaiset alkuenergiat, mikä johtaa huonoon erottehuun.

Jotta näytteenottoa voi tehdä reaaliaikaisesti normaali ilmanpaineesta, tarvitaan lentoaikamassa-analysaattorin avuksi sovitin, jossa paineen laskeminen normaali ilmanpaineesta massa-analysaattorin paineeseen tapahtuu hallitusti. Kuvassa 4 on esitetty ilmakehänpainesovitin, jolla paine lasketaan kolmen kammion avulla askeleittain. Painetta laskettaessa ionisädetä ohjataan ja käsitellään kvadrupolien avulla, ja lopulta ohjataan massa-analysaattoriin ionilinssin avulla. (Junninen et al., 2010)

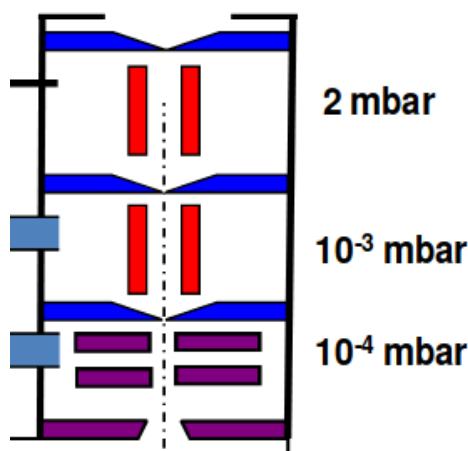
Paineen laskiessa ionisäde hajautuu, joten sitä täytyy kohdentaa samanaikaisesti. Tämä saadaan aikaan kahdessa ensimmäisessä kammiossa olevilla kvadrupoleilla, jotka keskittävät ionisädetä (Junninen et al., 2010). Kvadrupoli koostuu neljästä elektrodista, joiden yli laitettu jaksollisesti vaihteleva jännite muodostaa kvadrupolin läpi kulkevia ioneja kohdistavan muuttuvan sähkökentän (Yinon and Klein, 1971).

Radiotaajuusmoodissa oleva kvadrupoli toimii samanaikaisesti myös ylipäästösuotimena, eli se ohjaa vain tietyn  $\frac{m}{q}$ -arvon ylittävät ionit oikeille lentoradoille, joita pitkin ionit ohjautuvat massa-analysaattoriin. Liian pienen  $\frac{m}{q}$ -arvon omaavat ionit ohjautuvat laitteen seinämiin, eikä niitä mitata. Tämän lisäksi suuren  $\frac{m}{q}$  arvon omaavat ionit keskittyvät pienempiä heikommien ja ohjautuvat massa-analysaattoriin huonommin. Näitä  $\frac{m}{q}$  rajoja voi säätää muuttamalla jännitteitä kvadrupoleissa. (Heinritzi et al., 2016)

Kolmannessa kammiossa painetta lasketaan edelleen, mutta ionisädetä ei enää kohdenneta, vaan se siirretään ionilinssin avulla (Junninen et al., 2010). Samalla ioneita kiihdytetään sähkökentän avulla, jotta niillä olisi sopivat y-suuntaiset (kuva 3) nopeudet massa-analysaattorin toiminnan kannalta.

Paineen alentaminen tehdään pumppaamalla ilmaa pois sovittimesta kierukka- ja turbopumppujen avulla. Ensimmäinen paineenlasku saadaan aikaisiksi kierukkapumpulla, joka

voi toimia myös apupumppuna turbopumpulle. Seuraavat kaksi kammiota lasketaan kuvas-  
sa 4 esitettyihin laitteelle tyypillisiin paineisiin turbopumpulla, joka samalla säätää massa-  
analysaattorin painetta. (Junninen et al., 2010)



**Kuva 4:** Kaavakuva sovittimesta, joka mahdollistaa näytteenoton ilmanpaineesta, eli ilmakehänpainesovittimesta (APi). Askeleittainen paineen pudotus tapahtuu turbopumpun ja kierukkapumpun (scroll pump) avulla. Punaiset suorakaiteet kuvaavat kvadrupoleja ja violetit ionilinssiä. Musta pistekatkoviiva kuvaa ionisäteen reittiä massa-analysaattoriin, jota ei näy kuvassa. (Mukaillen Junninen et al. 2010, Kuva 1)

### 2.2.3 Kemiallinen ionisaatio

Jotta aiemmin esiteltyjä lentoaikamassa-analysaattoria yhdistettynä ilmakehänpainesovittimeen voitaisiin käyttää ilmakehän ionien tutkimisen sijaan neutraalien molekyylien tutkimiseen, tarvitaan jotain ionisaatiomenetelmää neutraalien molekyylien varaamiseen. Seuraavaksi tarkastellaan tässä työssä hyödynnettyä kemiallista ionisaatiota.

Kemiallisessa ionisaatiossa näytteen varautuminen perustuu tutkittavan, neutraalin molekyylin ja varaajaionien välisiin törmäyksiin. Jotta törmäyksiä tapahtuisi tarpeeksi usein, vaaditaan riittävän suuri määrä molekyyliä ja varaajaioneja törmäilemään keskenään, eli paineen on oltava tarpeeksi korkea. Yleinen tapa saada aikaan kemiallinen ionisaatio on protoninsiirtoreaktio, joka on siis happo-emäs-reaktio. (de Hoffmann and Stroobant, 2007.)

Kemiallisen ionisaation valikoivuutta voi muuttaa valitsemalla varaajaioni, jolla on sopivat ominaisuudet. Protoninsiirtoreaktiossa (eng. proton transfer reaction) näytemolekyylien varautuminen perustuu molekyylin protoniaffiniteettiin, joka kertoo protoninsiirtoreaktion negatiivisen entalpian muutoksen. Toisin sanoen varautuminen tapahtuu riippuen siitä, kuinka herkästi aine vastaanottaa protonin kemiallisessa reaktiossa. Jos molekyylin  $X$  protoniaffiniteetti on suurempi kuin molekyylin  $Y$ ,  $X$  ottaa protonin  $Y$  molekyyliltä ja varautuu. (de Hoffmann and Stroobant, 2007.)

Protoninsiirtoreaktion varaajaioniksi voidaan valita esimerkiksi hydroniumioni  $H_3O^+$ , jolloin voidaan varata kaikki ilmakehän molekyylit, joilla on suurempi protoniaffiniteetti kuin vedel-

lä. Hydroniumioni varaa neutraalin molekyylin  $X$  reaktioyhtälön R1 mukaisessa reaktiossa.



Molekyylien varautuminen voi tapahtua myös esimerkiksi hiukkasryppäiden muodostumisen eli klusteroitumisen kautta. Näytemolekyyli siis tarttuu varaajaioniin tai sen muodostamiin klustereihin esimerkiksi vetysidosten avulla, jolloin muodostunut klusteri on kokonaisuudessaan varautunut. (Hyttinen et al., 2018)

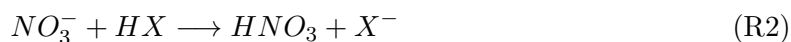
Vedestä muodostetun hydroniumionin avulla tapahtuvaa protoninsiirtoreaktiota käytetään tutkittaessa ilmakehän haihtuvia orgaanisia yhdisteitä (Volatile Organic Compounds VOC) (Yuan et al., 2016), ja sitä hyödyntävää ionilähdettä kutsutaan lyhyesti protoninsiirtoreaktio-ionilähteeksi (Proton Transfer Reaction, PTR-ionilähde). On olemassa myös samalla perusperiaatteella toimiva Vocus-PTR-ionilähde, joka on käytännössä paranneltu PTR-ionilähde (Krechmer et al., 2018).

Hydroniumionien avulla tapahtuvan protoninsiirtoreaktion lisäksi kemiallista ionisaatiota voi tehdä esimerkiksi nitraatti-ionien avulla, ja tähän perustuvaa ionilähdettä kutsutaan nitraatti-CI-ionilähteeksi ( $NO_3^-$ -CI), missä CI viittaa kemialliseen ionisaatioon (eng. Chemical Ionization) (Jokinen et al., 2012). Nitraatti-ionien avulla tapahtuva kemiallinen ionisaatio on osoittautunut tärkeäksi ilmakehän tutkimuksessa, erityisesti erittäin hapettuneiden orgaanisten molekyylien (HOM) ja rikkihapon tutkimisessa (Heinritzi et al., 2016).

Näiden ionisaatiomenetelmien käyttäminen tapahtuu erikseen suunniteltujen ionilähteiden avulla. Hydroniumionien  $H_3O^+$  avulla tapahtuvaa protoninsiirtoreaktiota käyttävä PTR (Proton Transfer Reaction) sekä nitraatin  $NO_3^-$  avulla tapahtuvaa kemiallista ionisaatiota käyttävä ionilähde nitraatti-CI esitellään tarkemmin pääluvussa *Menetelmät*. Sen sijaan nitraatti-ionin avulla tapahtuva kemiallinen ionisaatio kuvaillaan tässä alaluvussa.

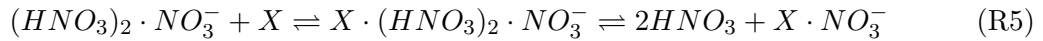
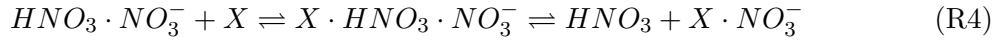
### Nitraatti-ionien avulla tapahtuva kemiallinen ionisaatio

Nitraatti-ionien avulla tapahtuvassa kemiallisessa ionisaatiossa näytemolekyylit varautuvat kahdella eri tavalla. Nitraatti-ionit voivat varata näytemolekyylin deprotonaatiolla, eli nitraatti-ioni voi ottaa näytemolekyyiltä  $X$  protonin  $H^+$  itselleen. Koska  $NO_3^-$ -ioni on vahvan hapon (typpihappo  $HNO_3$ ) konjugaattiemäs, deprotonaatio tapahtuu vain, jos näytemolekyyli on typpihappoa vahvempi happo kaasufaasissa. Tämä pätee vain harvoille ilmakehän molekyyille, esimerkiksi rikkihapolle  $H_2SO_4$  ja malonihapolle  $C_3H_4O_4$ . (Hyttinen et al., 2018.) Deprotonaation reaktioyhtälö on



Deprotonaation lisäksi näytemolekyylien  $X$  varautuminen voi tapahtua klusteroitumisen kautta, jolloin näytemolekyylit muodostavat molekyyli ryppäitä nitraattimonomeerin, -

dimeerin ja -trimeerin kanssa. Tätä kuvaavat reaktiot on esitetty reaktioyhtälöissä R3, R4 ja R5 (Hyttinen et al., 2015)



Näytteen varautuminen on siis tasapainoreaktio, jossa muodostuneet dimeeri- $X$ - ja trimeeri- $X$ -klusterit voivat hajota luovuttaen joko neutraalit typpihappomolekyylit tai näytemolekyylin  $X$ , kuten reaktioyhtälöistä R3, R4 ja R5 voi nähdä. Jos isommat klusterit luovuttavat neutraalit typpihappomolekyylit, muodostuu  $NO_3^- - X$  klustereita. (Hyttinen et al., 2015)

## 2.3 Massaspektrometrien kalibroiminen

Jotta minkä tahansa laitteen tuottamia mittaustietoja voidaan käyttää kvantitatiivisesti, on laite kalibroitava mittalaitteelle sopivalla tavalla. Massaspektrometrejä kalibroitaessa halutaan yleensä selvittää laitteen herkkyys  $h$  ja havaitsemisraja  $\eta$  (Bertram et al., 2011; Vogel et al., 2013; Yuan et al., 2016). Kalibroinnin tavoitteena voi olla myös selvittää laitekohtainen korjauskerroin eli kalibrinti- tai kalibraatiokerroin  $KK$ , jolla voidaan helposti muuntaa laitteen tuottaman signaalin suuruus todellista konsentraatiota vastaavaksi (Jokinen et al., 2012). Herkkyyttä, havaitsemisrajaa ja kalibrintikerrointa kutsutaan tässä tutkielmassa yleisesti kalibrintiluvuiksi.

Saatavan kalibrintiluvun arvo riippuu tutkitun mittalaitteen transmissiosta, eli siitä, kuinka suuri osuus näytemolekyyleistä mitataan verrattuna näytemolekyylien kokonaismäärään. Laitteen transmissio riippuu mittalaitteen asetuksista, joten kalibrintiluvut kuvastavat laitetta sen tietyillä asetuksilla.

Massaspektrometristä ja tutkittavista yhdisteistä riippuen eri kalibroimismenetelmiä on lukuisia. Yleensä kalibrintien perusideana on tuottaa tunnettu pitoisuus kalibrintiyhdistettä, joka mitataan kalibroitavalla laitteella. Syntyvistä mittaustiedoista voidaan laskea mittalaitteen herkkyys, havaitsemisraja tai kalibrintikerroin mittalaitteesta ja tutkittavista yhdisteistä riippuen.

Rikkihappoa  $H_2SO_4$  mitattaessa CI-APi-ToF massaspektrometrillä laite voidaan kalibroida rikkihappokalibraatiomenetelmällä. Tässä kalibrintimenetelmässä tunnettu määrä rikkihappoa luodaan rikkidioksidin  $SO_2$  ja hydroksyyli-radikaalien  $OH$ , happimolekyylien  $O_2$  sekä vesimolekyylien  $H_2O$  avulla. Muodostuva rikkihappo mitataan massaspektrometrillä, jolloin

mitatun sekä todellisen konsentraation välinen riippuvuus voidaan selvittää. (Kürten et al., 2012)

Rikkihappokalibraatioissa hydroksyyliiradikaalit tuotetaan fotolyysin avulla vedestä, ja muita yhdisteitä tuodaan systeemiin tunnetut määrät massavirtasäätimien ja kaasuseosten avulla. Kalibroinnin onnistumisen kannalta on tärkeää tuntea fotolyysissä käytetyn ultraviolettilampun valaistusvoimakkuus  $I$  eli lampun tuottamien fotonien lukumäärä, joka osuu tietylle pinta-alalle aikayksikössä (eng. photon intensity  $p$ ,  $[p] = \frac{\text{fotoneja}}{\text{cm}^2 \text{s}}$ ) sekä valaistusaika  $t$ . Syntyvien hydroksyyliiradikaalien konsentraatio on suoraan verrannollinen näiden kahden suureen tuloon, ja siihen viitataan lyhyesti  $It$ -tulona (eng.  $It$ -product) tässä asiayhteydessä. (Kürten et al., 2012)

Vaihtoehtoisesti kalibroinnissa voidaan käyttää permeaatioputkea, joka tuottaa tietyn suuruisen konsentraation haluttua yhdistettä pidettäessä putkea tietyssä lämpötilassa. Esimerkiksi asetaatti-ioneja varaajaioneina käyttävän kemiallisesti ionisoivan massaspektrometrin voi kalibroida hyödyntämällä permeaatioputkea, joka tuottaa ilmakehässä esiintyviä konsentraatioita vastaavat konsentraatiot muurahaishappoa. (Bertram et al., 2011)

Tunnetun konsentraation luomiseksi voidaan myös hyödyntää liuotettujen aineiden haihduttamista kuumentamalla eli pisaranhaihdutusmenetelmää. Esimerkiksi ilmakehän paineessa kemiallisesti ionisoiva ioniansamassaspektrometri voidaan kalibroida tällä menetelmällä. Tutkittaessa havumetsävyöhykkeelle tyypillisiä orgaanisia yhdisteitä voidaan kalibroimiseen hyödyntää metanoliin liuotettuja yhdisteitä, jotka haihdutetaan kuumennetulta ruostumattomasta teräksestä tehdyltä levyltä. Näin saadaan aikaisiksi konsentraatio, joka riippuu haihdutetun kalibrointiyhdisteen kokonaismassasta, virtausnopeudesta sekä haihdutusajasta. (Vogel et al., 2013)

Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden VOC mittaamisessa voidaan hyödyntää valmiita kaasuseoksia eli kaasustandardeja, joissa on useita yhdisteitä tunnetuilla konsentraatioilla. Haluttu pitoisuus kaasustandardia ohjataan mittalaitteeseen, joka halutaan kalibroida. Esimerkiksi PTR-APi-ToF massaspektrometrejä kalibroidaan kaasustandardien avulla. (Yuan et al., 2016)

Kalibrointiluvut ja pisaranhaihdutusmenetelmä esitellään tarkemmin seuraavaksi.

### 2.3.1 Kalibrointiluvut

Tässä tutkielmassa kalibrointiluvuiksi määritellään herkkyys  $h$ , havaitsemisraja  $\eta$  ja kalibrointikerroin  $KK$ . Kalibrointimittausten tarkoituksena on määritellä jokin kalibrointiluku riippuen käytetystä laitteesta ja mittausten luonteesta.

## Herkkyys $h$

Massaspektrometrin herkkyys  $h$  kertoo, minkä suuruisen mitatun signaalin tietyn suuruinen todellinen konsentraatio aiheuttaa, ja se esitetään yleensä laitteen tuottaman signaalin  $S$  ja todellisen konsentraation  $C_X$  suhteena (Bertram et al., 2011; Vogel et al., 2013; Lopez-Hilfiker et al., 2014; Yuan et al., 2016). Herkkyys voidaan siis laskea seuraavasti

$$h = n \frac{S}{C_X}, \quad (2.11)$$

missä signaali ja todellinen konsentraatio on kerrottu normalisointikertoimella  $n = 10^6 \text{ cps}$  ( $\text{cps} = \text{counts per second}$  eli osumaa sekunnissa). Mitattu signaali lasketaan näytemolekyyleistä muodostuneiden ionien signaalien summana, joka on normalisoitu jakamalla se varaaja-ionien signaalien summalla. Esimerkiksi hydroniumionien avulla tapahtuvaa protoninsiirtoreaktiota hyödyntävän lentoaikamassaspektrometrin (PTR-ToF-massaspektrometri) tapauksessa muodostuva ioni on protonoitu yhdiste  $X^+$  ja päävaraaja-ionit ovat hydroniumioni  $H_3O^+$  sekä hydroniumionin ja vesimolekyylin muodostama klusteri  $H_2O \cdot H_3O^+$

$$S = \frac{C_{X^+}}{C_{H_3O^+} + C_{H_2O \cdot H_3O^+}} \quad (2.12)$$

Sijoittamalla saatu yhtälö 2.12 yhtälöön 2.11 saadaan herkkyydelle lauseke

$$h = n \frac{C_{X^+}}{C_X (C_{H_3O^+} + C_{H_2O \cdot H_3O^+})} \quad (2.13)$$

Yksikkönä laitteen herkkyydelle käytetään hyvin yleisesti  $[h] = \frac{\text{cps}}{\text{ppb}}$ , jossa  $\text{ppb}$  on parts per -notaation avulla ilmaistu konsentraatio  $C_{ppb}$  (Bertram et al., 2011; Yuan et al., 2016; Krechmer et al., 2018). Tässä opinnäytetyössä parts per -notaatio on aina tutkittavan aineen  $X$  ja väliaineen  $V$  välisten tilavuuksien suhde, eli  $\text{ppb} = \text{ppb}_v$ . Toisin sanoen konsentraatio on  $C_{ppb} = \frac{V_X}{V_V} 10^9 \text{ ppb}$ . Herkkyiden yksikössä käytetään myös muita konsentraation yksiköitä, kuten massakonsentraatiota  $C_m = \frac{m}{V}$ ,  $[C_m] = \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$  (Vogel et al., 2013), tai pienempää, mitattavaa konsentraatiota paremmin vastaavaa parts per -notaation yksikköä, kuten  $\text{ppt}$  (parts per trillion), jolle pätee  $C_{ppt} = \frac{V_X}{V_V} 10^{12} \text{ ppt}$  (Lopez-Hilfiker et al., 2014).

PTR-ToF-massaspektrometreille on saatu herkkyiden arvoksi  $h \approx 300 \frac{\text{ncps}}{\text{ppb}}$  mitattaessa asetonilla (Yuan et al., 2016). Vocus-PTR-massaspektrometri on PTR-ToF-massaspektrometriä herkempi, ja sille on saatu herkkyudeksi  $h \approx 2 \cdot 10^4 \frac{\text{cps}}{\text{ppb}}$  tehtäessä mittauksia asetonilla (Krechmer et al., 2018).

## Havaitsemisraja $\eta$

Mittalaitteen havaitsemisraja  $\eta$  (eng. Limit Of Detection, LOD) sen sijaan kertoo alimman konsentraation, mitä laitteella voidaan havaita. Havaitsemisraja riippuu näytteenottoajast-



ta, joten havaitsemisrajan voi ilmoittaa konsentraationa jonkin aikayksikön yli tai tarkentaa erikseen, mille näytteenottoajalle havaitsemisraja pätee (Bertram et al., 2011; Yuan et al., 2016). Havaitsemisrajan voi teoriassa määritellä tekemällä herkkyysmittauksia, joista extrapoloimalla voidaan selvittää, mikä on aineen konsentraatio, jossa mittauksiin sovitettu suora leikkaa x-akselin. Mittauksissa esiintyvän taustan takia tällä tavalla määritellyt havaitsemisrajan arvot eivät ole positiivisia, joten muita keinoja määritellä  $\eta$  on käytettävä.

Havaitsemisraja määritellään esimerkiksi laitteen signaali-kohina suhteen avulla (Bertram et al., 2011; Yuan et al., 2016) tai mittauksessa esiintyneen kohinan avulla (Vogel et al., 2013; Lopez-Hilfiker et al., 2014). Tällöin havaitsemisraja kertoo alimman konsentraation, jota suuremmilla konsentraatioilla saatava signaali täyttää sille asetetut kohinaisuuskriteerit. Havaitsemisrajaa alemmilla konsentraatioilla voidaan siis yhä saada aikaisiksi signaali mittalaitteessa, mutta saatavan lukuarvon tarkkuus on kyseenalainen, eikä sitä voida käyttää kvantitatiivisesti. Havaitsemisrajan  $\eta$  määritelmää voisi siis tarkentaa siten, että se kertoo alimman konsentraation, mitä laitteella voidaan havaita luotettavasti.

## Kalibrointikerroin $KK$

Kun mitattu signaali halutaan muuntaa konsentraatioksi kertoimen avulla, lasketaan mittalaitetta ja mitattavaa yhdistettä vastaava kalibrointikerroin. Kalibrointikerroin  $KK$  avulla voidaan laskea aineen  $X$  todellinen konsentraatio ilmakehässä  $C_X$  mitatun aineen signaalin  $S_{mitattu}$  avulla (Jokinen et al., 2012)

$$C_X = S_{mitattu} KK \quad (2.14)$$

Mitattu konsentraatio lasketaan tutkittavan yhdisteen  $X$  ja varaajaionien muodostamien varauksellisten klustereiden konsentraatioiden summana, ja se normalisoidaan vielä jakamalla summa varaajaionien konsentraatioiden summalla. Nitraatti-ionien avulla kemiallisesti ionisoivan massaspektrometrin tapauksessa varaajaionit ovat nitraattimonomeeri, -dimeeri sekä -trimeeri, ja kemiallisessa ionisaatiossa muodostuvat varautuneet molekyylit ovat pääasiallisesti deprotonoituja  $X^-$  sekä kalibrointiyhdisteen ja nitraatti-ionin muodostamia klustereita  $X \cdot NO_3^-$ . Tällöin yhtälö 2.14 tulee muotoon (Jokinen et al., 2012)

$$C_X = \frac{[X^-] + [X^- \cdot HNO_3]}{\sum_{n=0}^2 [(HNO_3)_n \cdot NO_3^-]} KK, \quad (2.15)$$

missä aiemmasta poiketen hakasuluilla  $[]$  viitataan hakasulkeissa olevan ionin tuottamaan signaaliin eikä suureen yksikköön. Ratkaisemalla yhtälöstä 2.15 kalibrointikerroin  $KK$  saadaan kalibrointikerroimen lauseke

$$KK = \frac{\sum_{n=0}^2 [(HNO_3)_n \cdot NO_3^-]}{[X^-] + [X^- \cdot HNO_3]} C_X, \quad (2.16)$$

On syytä huomioida, että kalibrintikerroin on itseasiassa aiemmin määritellyn herkkyyden käänteisluku ilmaistuna eri yksiköillä.

Jokinen et al. (2012) saivat kalibrintikertoimen arvoksi  $KK = 1,89 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  kalibroitaessa nitraatti-CI-API-ToF-massaspektrometriä rikkihapon mittaamiseen. Kalibrintikertoimen määrittely tapahtui käyttämällä aiemmin samanlaiselle mittalaitteelle määritettyä arvoa, jonka avulla mittauksia verrattiin samanaikaisesti mitanneen kalibroidun mittalaitteen tuottamiin mittaustietoihin. (Jokinen et al., 2012.) Ehn et al. (2014) määrittivät kokeidensa perusteella, että heikosti haihtuvien yhdisteiden varautumista rajoittaa vain se, kuinka usein molekyylit törmäilevät toisiinsa, jolloin kalibraatiokertoimen on oltava välillä  $0,4 - 9,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .

### 2.3.2 Pisaranhaihdutusmenetelmä

Pisaranhaihdutusmenetelmä on kalibroinnissa käytettävä metodi saada aikaan tunnettu konsentraatio kalibrintiyhdistettä kaasufaasiin. Tämän menetelmän peruskomponentit ovat kalibrintiliuos, jossa on tunnettu määrä kalibrintiyhdistettä, haihtumispinta, jolta näyte haihdutetaan ja ohjataan mittalaitteeseen, sekä lämmitin, joka tehostaa näytteen haihtumista kuumentamalla haihtumispintaa.

Kalibroitaessa pisaranhaihdutusmenetelmän avulla on oleellista huomioida kalibrintiyhdisteiden ominaisuudet. Kalibrintiyhdisteenä käytetään tyypillisesti kalibroitavaa yhdistettä, mutta tässä työssä käytetään niin sanottua sijaisyhdistettä, jonka tulisi olla ominaisuuksiltaan, kuten haihtuvuudeltaan, samanlainen kuin yhdisteet, joille mittalaitte ollaan kalibroimassa. Kalibroitaessa mittalaitetta erittäin hapettuneiden orgaanisten molekyylien HOM mittaamiseen, voidaan kalibroimisyhdisteenä käyttää erittäin hapettunutta orgaanista yhdistettä, kuten malonihappoa, sillä aineiden ominaisuudet ovat lähellä toisiaan. HOM-yhdisteryhmän yhdisteiden kalibroimiseen ei käytetä yhdisteryhmän molekyyliä, sillä niiden määrittelyn mukaan niiden pitäisi olla ilmakehän olosuhteissa autoksidaatiosta muodostuneita erittäin hapettuneita orgaanisia yhdisteitä. Tämän takia niiden valmistaminen hallitusti laboratoriomittauksia varten on haastavampaa ja luultavasti kalliimpaa kuin esimerkiksi haihtuvuudeltaan vastaavan, mutta ei HOM-yhdisteryhmään kuuluvan aineen käyttäminen.

Kalibrintiyhdisteen tulisi siis olla myös helposti saatavilla, minkä lisäksi aineiden tulisi olla mahdollisimman reagoimattomia, puhtaita ja helposti käsiteltäviä. Myös niiden hajoamislämpötilat on huomioitava haihdutusprosessissa: liian kuumen lämpötilan hyödyntäminen kalibrintiliuoksen haihduttamisessa voi johtaa kalibrintiyhdisteen hajoamiseen ja mitattavan signaalin vääristymiseen.

Pisaranhaihdutusmenetelmän etu on sen joustavuus eri yhdisteitä kalibroitaessa. Menetelmää voidaan käyttää niin haihtuvien kuin heikommin haihtuvien yhdisteiden kalibroimiseen, kunhan yhdisteistä voidaan tehdä sopivan laimeat kalibrintiliuokset. Esimerkiksi standardikaasuja voi olla vaikea tehdä erittäin heikosti haihtuvista molekyyleistä, koska ne eivät käytännössä pysy kaasufaasissa vaan tiivistyvät olemassaoleviin pintoihin (Bianchi et al., 2019).

Tämän lisäksi pisananhaihdutusmenetelmän käyttäminen on suoraviivaista, sillä kalibrointilukujen laskemiseksi on tunnettava yksi virtausnopeus sekä haihdutetun kalibrointiyhdisteen määrä. Sen sijaan esimerkiksi rikkihappokalibraatiossa on tunnettava muun muassa sisäänlaidettujen kaasujen konsentraatiot ja virtausnopeudet sekä It-tulo, joka muuttuu kalibraattorin käytön aikana UV-lampun kulumisen takia.

## 2.4 Suoran sovittaminen ja sovitusten arviointi

Kalibrointikertoimen ja herkkyuden laskemiseksi mitatun signaalin  $S$  ja todellisen konsentraation  $C$  välistä lineaarista riippuvuutta on tutkittava lineaarisen regression avulla. Mittaustietojen välistä riippuvuutta voidaan kuvastaa mallilla, jossa on tavallisesti sovituksena tunnettu deterministinen osa sekä mittaustietojen satunnaista vaihtelua kuvaava osa. Deterministinen osuus kuvaa riippuvaisen muuttujan, tässä tapauksessa mitattu signaali, odotusarvon käytöstä riippumattoman muuttujan, tässä todellinen konsentraatio, funktiona. Satunnainen osa kuvastaa mittaustiedoissa esiintyviä satunnaisia muutoksia tai virheitä. Kalibrointikertoimen laskemiseksi ollaan kiinnostuttu suureiden välistä riippuvuutta kuvaavasta deterministisestä osasta. (Freund et al., 2006)

Sovitus tehdään pienimmän neliösumman menetelmällä, missä mittaustietojen satunnaisuutta kuvaavien jäännöstermien neliöiden summa minimoidaan. Sovitus tehdään siis mittaustietojen odotusarvolle, eikä siihen ole sisällytetty mallin satunnaista osiota. (Freund et al., 2006.) Jos mitattu signaali esitetään todellisen konsentraation funktiona, kertoo mittaustietoihin sovitettu suora kalibrointikertoimen käänteisluvun tai herkkyuden. Sovituksen vakio-termi  $b$  ei kerro suoraan mitään kalibroinnin kannalta hyödyllistä, mutta sovituksen parametreista voidaan laskea kohta, missä suora leikkaa x-akselin. Tämän kohdan arvo voi kertoa laitteen havaitsemisrajan, olettaen, että mittaustiedoista on poistettu tausta eli mittauksissa aina esiintyvä pienin signaalitaso. Sovitettavan suoran yhtälö on esitetty yhtälössä 2.17

$$S = KK \cdot C + b \quad (2.17)$$

Sovituksen arviointia varten valitaan nollahypoteesi, jota käytetään testattaessa ”todellista” vastahypoteesia. Nollahypoteesi on yleensä tilastollisesta näkökulmasta odotettavissa oleva tilanne. Vastahypoteesi on taas nollahypoteesin komplementti, eli se sisältää kaikki muut vaihtoehdot. Sovituksen parametrien arvioinnissa nollahypoteesi on se, että sovituksen parametrit eivät poikkea nolasta. Toisin sanoen oletetaan, etteivät tarkasteltavat muuttujat ole riippuvaisia toisistaan. (Freund et al., 2006)

Sovituksen parametrien tutkimiseksi tehdään Studentin t-testi. Aluksi tarkastellaan testisuuretta (eng. test statistics), joka määrittelee kuinka lähellä nollaa parametrin on oltava, jotta se olisi sovituksen kannalta merkityksetön. Testisuure riippuu sovituksen residuaaleista ja itse tarkasteltavasta parametrasta, ja se noudattaa t-jakaumaa nollahypoteesin ollessa voimassa.

Testisuurelle lasketaan  $p$ -arvo, joka kertoo todennäköisyyden saada testisuure tai sitä äärimmäisempi arvo. Jos saatu  $p$ -arvo on hyvin pieni, on hyvin epätodennäköistä, että parametri noudattaa nollahypoteesia. Tällöin nollahypoteesi voidaan hylätä, ja sovituksen antamaa arvoa voidaan pitää tilastollisesti merkittävänä. Jos taas  $p$ -arvo on suuri, nollahypoteesia ei voida hylätä, eikä parametrin arvo poikkea tilastollisesti merkittävästi nolasta. (Freund et al., 2006.)  $p$ -arvolle tyypillisiä ylärajoja ovat 0,1; 0,05 ja 0,01, joista arvoa  $p = 0,05$  käytetään tässä opinnäytetyössä.

Suoran sovituksen suorituskykyä eli sitä, miten hyvin sovitus kuvaa mittaustietoja ja muuttujien välistä suhdetta, voidaan tarkastella selityssasteen  $R^2$  avulla. Selityssaste saa arvoja väliltä  $(0,1)$ , ja se kertoo osuuden mittauspisteiden varianssista, mitä sovitus ei pysty selittämään. Selityssaste voidaan laskea residuaalineliosumman  $SSE$  ja kokonaisneliosumman  $SST$  avulla (Freund et al., 2006)

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (2.18)$$

Jos selityssaste saa arvon, joka on lähellä yhtä, on sovituksen selityssaste suuri ja sovitus kuvastaa hyvin mittaustietoja. Jos taas selityssaste saa arvon lähellä nollaa, sovitys pystyy selittämään mittaustietojen varianssista vain hyvin pienen osuuden, eikä sovitus ole hyvä (Freund et al., 2006.). Selityssastetta tarkasteltaessa on otettava huomioon muun muassa mittauspisteiden lukumäärä ja niiden jakautuminen tarkasteltujen muuttujien suhteen. Vain muutamalla mittauspisteellä voidaan saada hyvin suuri selityssaste sattumalta, vaikkei sovitus oikeasti kuvastaisi mitattujen suureiden välistä riippuvuutta ollenkaan. Myös yksittäinen arvo kaukana muista selkeästi epälineaarisesti käyttäytyvistä mittauspisteistä voi nostaa selityssastetta merkittävästi.

## 3. Menetelmät

Tässä tutkielmassa pisananhaihdutusmenetelmää käytettiin kemialliseen ionisaatioon perustuvien ilmakehänpaineliitäntäisten lentoaikamassaspektrometrien kalibroimiseen. Kalibrointiprosessiin liittyy useita vaiheita, ja prosessin tavoitteena on määritellä laitekohtainen kalibraatiokerroin, joka huomioi laajan kirjon aikaisemmin kalibraatioiden ulkopuolelle jääneitä HOM-yhdisteryhmään kuuluvia molekyylejä. Pisananhaihdutusmenetelmää hyödyntävien kalibraattorien toiminnan validoimiseksi myös haihtuvien yhdisteiden kalibroimisessa käytettyä yhdistettä testattiin.

Jotta mittalaitteelle voidaan määritellä kalibraatiokerroin, kalibroitua varten valmistetaan aluksi halutuista yhdisteistä kalibrointiliuokset. Koska pisananhaihdutusmenetelmää ei ole aiemmin tehty erittäin hapettuneiden orgaanisten molekyyliden kalibrointiin sopivilla yhdisteillä, kaikki liuokset on tehtävä itse saatavilla olevista raaka-aineista, sillä mitään standardiliuoksia ei ole vielä olemassa (Heinritzi et al., 2016). Yhdisteiden valmistamisen jälkeen suoritetaan mittaukset, jotka tehdään kutakin kalibraattoria vastaavilla menettelytavoilla. Lopuksi laitteen tuottamat mittaustiedot käsitellään ja vasta sitten niitä voidaan analysoida ja määritellä niiden perusteella kalibraatiokerroin.

Tässä luvussa kuvaillaan käytetyt mittalaitteet lyhyesti. Tämän lisäksi tässä työssä tutkittu ja testattu pisananhaihdutusmenetelmään perustuvat kalibraattorit esitellään, sekä kalibrointiliuosten valmistukseen liittyvät työvaiheet ja hyvät mittausmenettelytavat kuvaillaan. Lopuksi käydään läpi kerättyjen mittaustietojen käsittelyaskeleet sekä analysointi.

### 3.1 Kalibroitavat mittalaitteet

Tutkimuksia tehtiin kolmella erilaisella massaspektrometrillä, protoninsiirtoreaktiolentoaika- (Proton Transfer Reaction Time of Flight, PTR-ToF), Vocus-PTR- sekä nitraatti-CI ilmakehänpaineliitännäisillä lentoaikamassaspektrometreillä (eng. Nitrate Chemical Ionization Atmospheric Pressure Interface Time of Flight Mass Spectrometer,  $\text{NO}_3^-$ -CI-APi-ToF-MS).

Tässä luvussa esitellään massaspektrometrien ionilähteenä käytetyt kemiallista ionisaatiota hyödyntävät ionilähteet, ja lopuksi käytettävät mittalaitteet kuvaillaan lyhyesti.

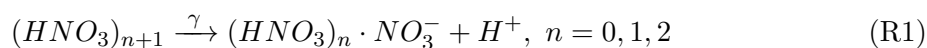
### 3.1.1 Kemiallisesti ionisoivat ionilähteet

Tässä työssä käytettiin mittalaitteita, jotka hyödyntävät kolmea erilaista ionilähdettä. Näistä kaksi perustuvat hydroniumionien avulla tapahtuviin protoninsiirtoreaktioihin, ja yksi perustuu nitraatti-ionien avulla tapahtuvaan kemialliseen ionisaatioon. Nämä ionilähteet esitellään tarkemmin tässä alaluvussa.

#### Nitraatin avulla tapahtuvaa kemiallista ionisaatiota käyttävä ionilähde (nitraatti-CI)

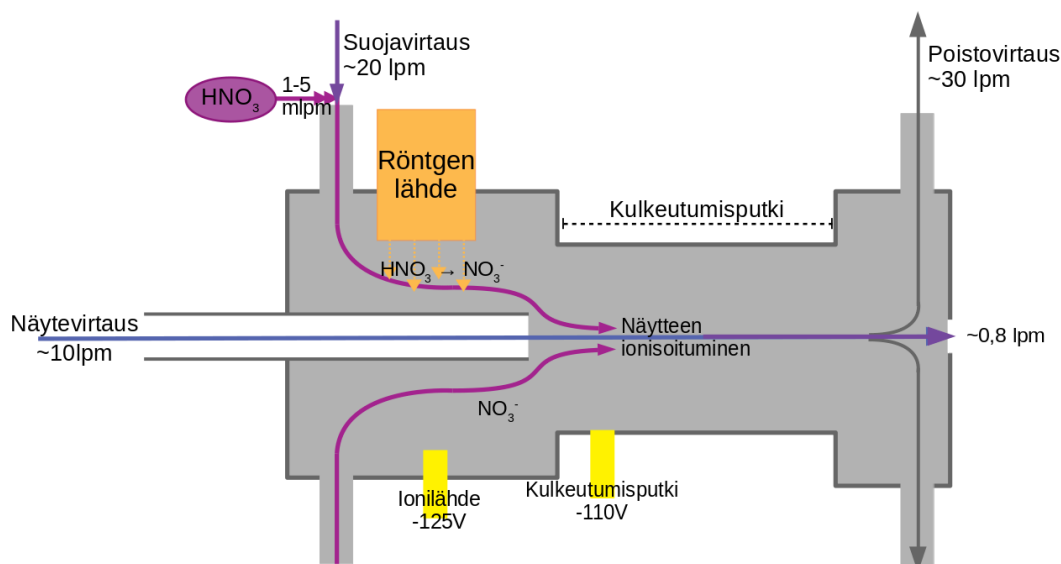
Nitraatin avulla tapahtuvaa kemiallista ionisaatiota varten käytetään Eisele-tyyppistä nitraatti-CI-ionilähdettä (kuva 5), jossa seinähäviöiden minimoimiseksi näytevirtaus ympäröidään varaajaionit sisältävällä suojavirtauksella. Varaajaionit ohjataan näytevirtaukseen jännitteiden avulla, jotta näyte saadaan varattua. (Jokinen et al., 2012.)

Varaajaionit luodaan säteilyttämällä typpihappoa  $HNO_3$  röntgensäteilyllä. Typpihappo kuljetetaan säteilytysalueelle sekoittamalla hyvin pieni virtaus typpihapolla saturoitunutta typpeä  $N_2$  suojavirtaukseen. Säteilätyksessä muodostuu varaajaioneina toimivia nitraatti-ioneja  $NO_3^-$  sekä typpihappo-nitraatti-dimeerejä  $HNO_3 \cdot NO_3^-$  ja -trimeerejä  $(HNO_3)_2 \cdot NO_3^-$  (Jokinen et al., 2012; Hyttinen et al., 2015)



Näytevirtaus ja varaajaioneja kuljettava virtaus sekoitetaan hyödyntäen vakiojännitteiden tuottamia sähkökenttiä. Tämän jälkeen näytemolekyylien ja varaajaionien annetaan vapaasti törmäillä kulkeutumisputkessa ilmanpaineessa, jossa näytemolekyylit varautuvat protoninsiirto- ja klusteroitumisreaktioissa (reaktioyhtälöt R2, R3, R4 ja R5). (Jokinen et al., 2012.) Lopulta näyte ohjataan mittalaitteeseen, joka ottaa vain pienen osuuden kaikesta ionilähteen läpi kulkevasta virtauksesta analysoitavaksi. Loppuvirtaus ohjataan poistovirtauksen mukana pois mittalaitteistosta.

Nitraatin avulla tapahtuvalla kemiallisella ionisaatiolla toimivaa ionilähdettä käytetään erittäin hapettuneiden orgaanisten molekyylien tutkimiseen kemiallisen ionisaation valikoivuuden ansiosta. Ionilähteen virtausprofiilien ja -nopeuksien ansiosta alhaisen höyrynpaineen omaavien yhdisteiden häviöt minimoituvat (Ehn et al., 2014). Tämän lisäksi ainakin pienten, erittäin hapettuneiden orgaanisten molekyylien – butadieenin hapettumistuotteiden – tapauksessa on havaittu, että happiatomien lukumäärä molekyylissä vaikuttaa varautumisreaktiassa muodostuvien klustereiden sidoslujuuteen. Yleensä mitä enemmän molekyylissä on happea, sen voimakkaampia ovat klustereita muodostavat vetysidokset. (Hyttinen et al., 2018.)



**Kuva 5:** Kaaviokuva ionilähteestä, jolla kemiallisesti ionisoidaan neutraaleja näytemolekyylejä nitraatti-ionien avulla. Typpihappoa tuodaan ionilähteeseen suojavirtaukseen sekoitetun typpikaasun mukana. Typpivirtaus saturoidaan typpihapolla ohjaamalla se typpihappoa sisältävän pullon (violetti soikio) läpi. Varaajaionit luodaan röntgensäteilyn (oranssit nuolet) avulla typpihaposta. Muodostuvat ionit ohjataan jännite-erojen synnyttämien sähkökenttien avulla näytevirtaukseen siten, että seinähäviöt minimoituvat. Jännitteet asetetaan kuvassa keltaisilla suorakaiteilla merkattujen katodien avulla. Varautunut näytevirtaus ohjataan mittalaitteelle, ja ylimääräinen virtaus poistetaan mittalaitteistosta poistovirtauksena. (Mukaillen Jokinen, T. kuvia.)

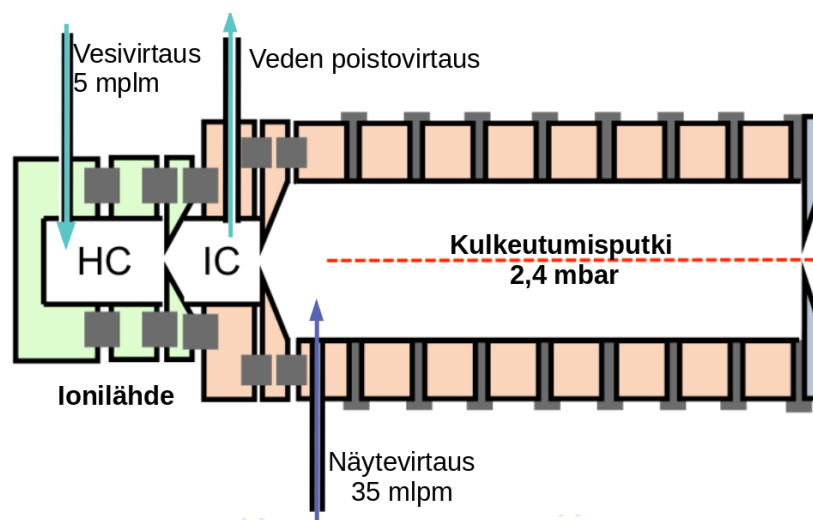
### Hydroniumionien avulla tapahtuvaa protoninsiirtoreaktiota käyttävä ionilähde (PTR)

Hydroniumionien  $H_3O^+$  avulla tapahtuvaa protoninsiirtoreaktiota käyttävää ionilähdettä (PTR) voidaan käyttää ilmakehän haihtuvien yhdisteiden tutkimiseen (Yuan et al., 2016). Hydroniumioneja tuotetaan ontossa katodissa tapahtuvien läpilyöntien (Hollow Cathode Discharge, HCD) avulla. Vedellä kyllästettyä kaasua ohjataan varaamisalueelle, missä vesihöyrystä muodostuu hydroniumioneja. Varaamisalueelta virtaus ohjataan välikammioon, jossa katodissa muodostuneet kontaminaatioionit, kuten  $O^+$ -,  $OH^+$ - ja  $H_2O^+$ -ionit reagoivat edelleen veden kanssa muodostaen varaajaioneja. Tällä tavalla saavutetaan hyvin suuri varaajaionien puhtausaste. (Blake et al., 2009)

Varaajaionivirtaus ja näytevirtaus sekoitetaan noin 2 mbar:in paineessa kulkeutumisputkessa, missä protoninsiirtoreaktiot (reaktioyhtälö R1) saavat aikaan näytemolekyylien varautumisen. Lopuksi virtaus ohjataan mittalaitteeseen. (Yuan et al., 2016.) Erona nitraatti-Cl-ionilähteeseen, näytevirtaus on hyvin pieni, jolloin ylimääräistä kemiallisesti ionisoitua virtausta ei tarvitse poistaa mittalaitteistosta. Kaavakuva PTR-ionilähteestä on esitetty kuvassa 6.

PTR-ionilähteen toimintaa on kehitetty, minkä seurauksena on otettu käyttöön VOCUS (PTR)-ionilähde. VOCUS toimii siis samoilla pääperiaatteilla kuin PTR, mutta siinä ionisointimenetelmää on muutettu. Onton katodin sijaan käytetään kahta levymäistä katodia,

joiden välille luodaan läpilyönti jännite-eron  $U \approx 450 \text{ V}$  avulla. Läpilyönnin yli kulkevaa sähkövirtaa säädellään siten, että virta olisi mahdollisimman pieni tuottaen edelleen vakaan määrän hydroniumioneja. Myös välikammio on korvattu keskittävällä ioni-molekyyli reagointialueella (eng. Focusing Ion-Molecule Reactor FIMR), missä ionit varaavat näytemolekyyliä ja samalla näytesädetä keskitetään ja ohjataan kulkemaan samansuuntaisesti sähkökentän avulla. Reagointialueen läpi voidaan ajaa myös välikammiota isompi virtaus, minkä ansiosta seinähäviöt ja viiveet mittauksissa pienenevät. (Krechmer et al., 2018)



**Kuva 6:** Ionilähde, jonka toiminta perustuu hydroniumionien avulla tapahtuvaan protoninsiirtoreaktioon. HC viittaa ontto katodi läpilyönti -ionisaatiomenetelmäkammioon (Hollow cathode discharge Chamber) ja IC viittaa välikammioon (Intermediate Chamber). Vesivirtaus on kaasuvirtaus, joka on saturoitunut vedellä. Vesivirtauksesta luodaan hydroniumioneja HC-kammiossa, mistä ne ohjataan välikammion kautta kulkeutumisputkeen. Kulkeutumisputkessa ionit sekoittuvat näytemolekyylien kanssa ja näytemolekyyliä varautuvat. Lopulta varatut näytemolekyyliä ohjataan punaisella katkoviivalla merkittyä reittiä pitkin mittalaitteeseen (Mukaillen Yuan et al. 2016, kuva 1)

### 3.1.2 $\text{NO}_3^-$ -CI-API-ToF

Tässä opinnäytetyössä käytettiin pääsääntöisesti nitraatin avulla kemiallisesti ionisoivaa ilmakehänpaineliitännäistä lentoaikamassaspektrometriä eli  $\text{NO}_3^-$ -CI-API-ToF-massaspektrometriä, jolla voidaan tutkia ilmakehän erittäin hapettuneita orgaanisia yhdisteitä eli HOM-yhdisteryhmään kuuluvia molekyylejä. Laite koostuu  $\text{NO}_3^-$ -CI-ionilähteestä, API-sovittimesta sekä ToF-massa-analysaattorista.

Tässä tutkielmassa käytettiin kolmea  $\text{NO}_3^-$ -CI-API-ToF-massaspektrometriä, joihin viitataan nimillä API5, API5 sekä API5. API5 on käytetyistä massaspektrometreistä vanhin, ja sen käyttämän massa-analysaattorin lentorata on lyhyempi kuin uusimman massaspektrometrin API8, eli sen  $\frac{m}{q}$ -arvojen erottelu tapahtuu heikoimmalla resoluutiolla. Myös API5:llä on lyhyempi lentorata kuin API8:lla.



### 3.1.3 PTR-ToF ja Vocus-PTR

Tässä Pro Gradu-tutkielmassa testattujen pisananhaihdutusmenetelmää hyödyntävien kalibraattorien toiminnan validoimiseksi mittauksia tehtiin protoninsiirtoreaktiolentoaika- eli PTR-ToF- ja Vocus-PTR-ToF-massaspektrometreillä. PTR-ToF-massaspektrometri koostuu siis hydroniumionien  $H_3O^+$  avulla tapahtuvaa protoninsiirtoreaktiota hyödyntävästä kemiallisesti ionisoivasta ionilähteestä eli PTR-ionilähteestä, sekä ToF-massa-analysaattorista. Mittalaitteeseen sisältyy  $NO_3^-$ -CI-API-ToF-massaspektrometrin tavoin myös API, jota ei tavalisesti mainita mittalaitteen kirjainlyhenteessä (Yuan et al., 2016).

PTR-ToF-massaspektrometri siis aluksi varaa näytemolekyylit hydroniumionien kanssa tapahtuvissa protoninsiirtoreaktioissa PTR-ionilähteessä, josta ionisoituneista näytemolekyyleistä koostuva ionisäde ohjataan APIin. Ionisäteen käsittely ja analysointi tapahtuu samoja pääperiaatteita noudattaen kuin  $NO_3^-$ -CI-API-ToF-massaspektrometrin tapauksessa.

Vocus-PTR-ToF-massaspektrometri toimii samoilla pääperiaatteilla kuin PTR-ToF. Eroina ovat hydroniumionien tuotto erilaisen ionisaatiomenetelmän avulla ja ionisäteen ohjaaminen ja kollimointi sähkökenttien avulla ennen sen siirtymistä laitteen API-ToF osaan.

Nämä mittalaitteet havaitsevat hyvin ilmakehässä kaasumaisessa olomuodossa olevia haihtuvia yhdisteitä eli VOC-yhdisteryhmän molekyylejä. Massaspektrometrit voivat PTR-ionilähteen avulla teoriassa havaita myös heikommin haihtuvia yhdisteitä, mutta käytännössä kyseisten yhdisteiden signaali joko katoaa paljon suuremmissa konsentraatioissa esiintyvien haihtuvien yhdisteiden tuottamien signaalien alle tai yhdisteet eivät pääse ionilähdettä pitemmälle mittalaitteessa niiden heikon haihtuvuuden takia. Krechmer et al. (2018) huomasivat, että Vocus-PTR-ToF kykenee havaitsemaan myös heikommin haihtuvia yhdisteitä, kuten malonihappoa, toisin kuin PTR-ToF. He spekuloivat syyksi sitä, että PTR-ToF-massaspektrometrissä alhaisen haihtuvuuden omaavat yhdisteet eivät pääse ionilähteestä eteenpäin. (Krechmer et al., 2018.) Vocus-PTR-ToF sen sijaan hyödyntää suurempaa näytevirtausta (Krechmer et al., 2018), minkä ansiosta heikosti haihtuvat yhdisteet kulkeutuvat paremmin mittalaitteen sisällä (Pagonis et al., 2017).

## 3.2 Kalibraattorit

Kalibrointilaitteisto koostuu tässä opinnäytetyössä aiemmin esitellystä mittalaitteesta sekä kalibraattorista. Pisananhaihdutusmenetelmää testattiin usealla hieman toisistaan poikkeavilla kalibraattoreilla, joita kehitettiin mittausten edetessä. Jokaisella kehitysaskella pyrittiin korjaamaan aiemman kalibraattorin kanssa ilmenneitä ongelmia tai ainakin selvittämään niiden syitä. Kukin kalibraattori koostuu lämmittimestä ja haihdutuspinnasta, ja niiden käyttöön tarvitaan kalibrointiliuokset. Liuokset sekä niiden valmistus kuvaillaan myöhemmin, sen sijaan tässä opinnäytetyössä käytetyt neljä erilaista kalibraattoria esitellään tarkemmin seuraavaksi.

### 3.2.1 KALIKKA

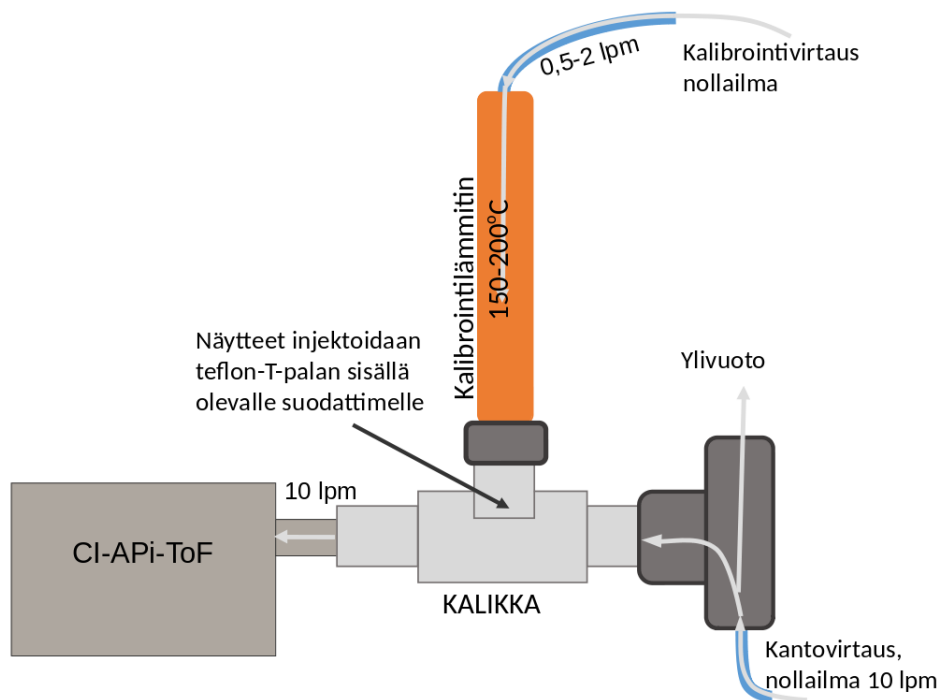
Ensimmäinen testattu kalibraattori koostuu lämmittimestä (halkaisijaltaan  $\varnothing \frac{3}{4}$ " ) sekä teflonista tehdystä T-palasta ( $\varnothing \frac{3}{4}$ " ), jonka sisällä on haihtumispintana toimiva teflonsuodatin. KALIKKA-kalibraattori on suunniteltu ja rakennettu Helsingin yliopiston Ilmakehätutkimuksen keskuksessa INARissa, ja sitä testattiin toista kertaa tässä opinnäytetyössä. Kalibraattorin lisäksi kalibrointilaitteistoon kuuluu CI-API-ToF-massaspektrometri sekä ylivuotoputki, joka estää laitteessa mahdollisesti tapahtuvien virtausmuutosten aiheuttaman ylipaineen. Kalibraattorin kaavakuvio on esitetty kuvassa 7.

KALIKKA-kalibraattori toimii siten, että kalibrointiliuos haihdutetaan teflonsuodattimelta hitaalla, kuumalla kalibrointivirtauksella, joka ohjaa haihtuneen kalibrointiyhdisteen kantovirtaukseen. Kalibrointivirtaus on tarkoitus pitää tarpeeksi hitaana, jotta sen ja kantovirtauksen sekoittuminen tapahtuisi aiheuttaen mahdollisimman vähän turbulenssia, mutta tarpeeksi suurena, jotta liuoksen haihtuminen tapahtuisi mahdollisimman nopeasti. Kantovirtauksen nopeus säädetään siten, että kalibrointi- ja kantovirtauksen yhdistelmän nopeus on  $\sim 10 \text{ lpm}$  ( $\text{lpm}$  =litraa per minuutti), mikä on  $\text{NO}_3^-$ -CI-ionilähteeseen ohjattavan näyttevirtauksen suuruus. Lämmittimen lämpötilaksi asetettiin  $T = 150\ldots 200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Sopivana kalibrointivirtauksen nopeutena kokeiltiin aluksi  $\sim 0,5 \text{ lpm}$  (litraa minuutissa) suurista virtausnopeutta, mutta haihtumisajan ja siten mittausajan lyhentämiseksi virtausnopeus nostettiin arvoon  $2 \text{ lpm}$ . Kalibrointivirtaukseen käytettiin typpikaasua tai nollailmaa, ja sen nopeutta säädettiin massavirtasäätimillä. Kantovirtauksessa käytettiin nollailmaa, ja sen nopeus säädettiin neulaventtiilin avulla.

KALIKKA-kalibraattorin inspiraationa toimi Lopez-Hilfiker et al. (2014) kehittämä suodatinlisäosa FIGAERO (eng. Filter Inlet for Gases and AEROsols), jolla voidaan mitata vuorottellen kaasuja ja aerosolien koostumusta. FIGAERO toimii kahdessa moodissa: Kaasumoodissa FIGAERO kerää aerosoleja näytekäasusta suodattimelle samalla kun se mittaa kaasun koostumusta. Kaasumittauksen jälkeen siirrytään aerosolimoodiin, jossa suodattimelle kerättyjä aerosoleja kuumennetaan ja niistä irtoavat yhdisteet mitataan. FIGAERolla on myös kolmas moodi, jossa tyhjän suodattimen tuottamaa signaalia mitataan. Prosessi on täysin automatisoitu, ja FIGAERO tekee tarvittavat muutokset sisäisesti, jolloin sen käyttämisen aikana mitään muutoksia mittalaitteistoon ei tarvitse tehdä. (Lopez-Hilfiker et al., 2014.)

KALIKKA-kalibraattorin T:n muotoisen teflonpalan ideana on se, ettei kalibrointilaitteistoa tarvitse poistaa ilmakehämittausten aikana, jolloin mittalaitteistoon tehdään mahdollisimman vähän muutoksia mittausten aikana. Kalibrointi voidaan siten tehdä helposti sopivan tilaisuuden tullen, ja kalibrointimittauksista määriteltävä kalibrointiluku pitää sisällään kaikki häviöt kalibraattorista lukien. Jos kalibraattori lisätään erikseen mittalaitteistoon, siinä aiheutuvat häviöt on otettava huomioon kalibrointiluvun laskemisessa.



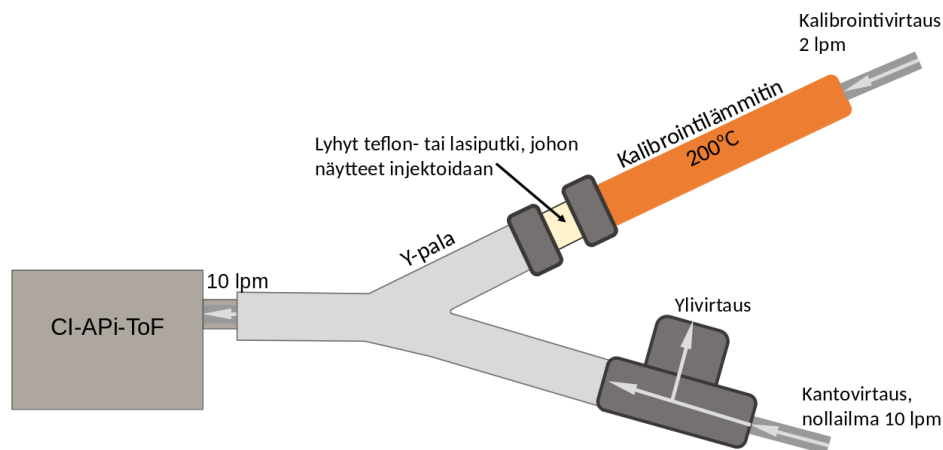
**Kuva 7:** KALIKKA kalibrointilaitteisto, joka koostuu massaspektrometristä, KALIKKA-kalibraattorista sekä pienestä metallisesta T-palasta ( $\varnothing 6\text{ mm}$ ). Kalibraattori koostuu teflon T-palasesta ( $\varnothing \frac{3}{4}"$ ), jonka sisällä on haihdutuspintana toimiva teflonsuodatin. Tämän lisäksi kalibraattoriin kuuluu lämmitin ( $\varnothing \frac{3}{4}"$ ), jonka avulla kalibrointivirtaus kuumennetaan haluttuun lämpötilaan, jotta näyte saadaan haihtumaan mahdollisimman nopeasti.

### 3.2.2 Materiaaliputkikalibraattori (M-kalibraattori)

Haihdutuspintana toimivan materiaalin huokoisuuden vaikutuksen testaamiseksi kehitettiin tämän työn puitteissa materiaaliputkikalibraattori, lyhyesti M-kalibraattori, jossa haihtumispintana toimii helposti vaihdettavan  $\varnothing \frac{3}{4}"$  putken sisäpinta. Uudella M-kalibraattorilla testattiin kvartsilasin (lasi-M-kalibraattori) sekä teflonin (teflon-M-kalibraattori) huokoisuutta.

Kalibraattori koostuu materiaaliputkesta, lämmittimestä ( $\varnothing \frac{3}{4}"$ ) sekä Y-palasta ( $\varnothing \frac{1}{2}"$ ), jonka avulla kalibrointivirtaus ja kantovirtaus sekoitetaan mahdollisimman laminaarisesti seinähäviöiden vähentämiseksi. Kalibrointilaitteistoon kuuluu kalibroitava massaspektrometri sekä pieni metallinen T-pala ( $\varnothing 6\text{ mm}$ ), jonka tehtävä on sama kuin KALIKKA-kalibraattorin tapauksessa – se estää virtausnopeuksien vaihteluista mahdollisesti aiheutuvan ylipaineen mittalaitteistossa.

Kalibrointivirtauksena käytetään esimerkiksi nollailmaa tai suodatettua paineilmaa, ja sen nopeus säädetään massavirtasäätimien avulla arvoon  $2\text{ lpm}$ . Lämmitin lämmittää kalibrointivirtauksen lämpötilaan  $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Kantovirtaukseen käytetään nollailmaa, ja sen nopeudeksi asetetaan  $8\text{ lpm}$  neulaventtiilien avulla. Tällöin virtauksien yhteenlaskettu virtausnopeus on  $10\text{ lpm}$ , mikä on ionilähteeseen ohjattavan näytevirtauksen nopeus.



**Kuva 8:** Materiaaliputkikalibrointilaitteisto, joka koostuu massaspektrometristä, materiaaliputkikalibraattorista (M-kalibraattori) sekä pienestä metallisesta T-palasta ( $\varnothing 6\text{ mm}$ ). M-kalibraattori koostuu lämmittimestä ( $\varnothing \frac{3}{4}$ "), haihdutuspintana toimivasta  $\frac{3}{4}$ " teflon- tai lasiputkesta sekä Y-palasta ( $\varnothing \frac{1}{2}$ "), jonka avulla kalibraatiovirtaus sekoitetaan kantovirtaukseen mahdollisimman laminaarisesti kalibraattorissa tapahtuvien seinähäviöiden minimoimiseksi.

### 3.2.3 T-pala-kalibraattori (T-kalibraattori)

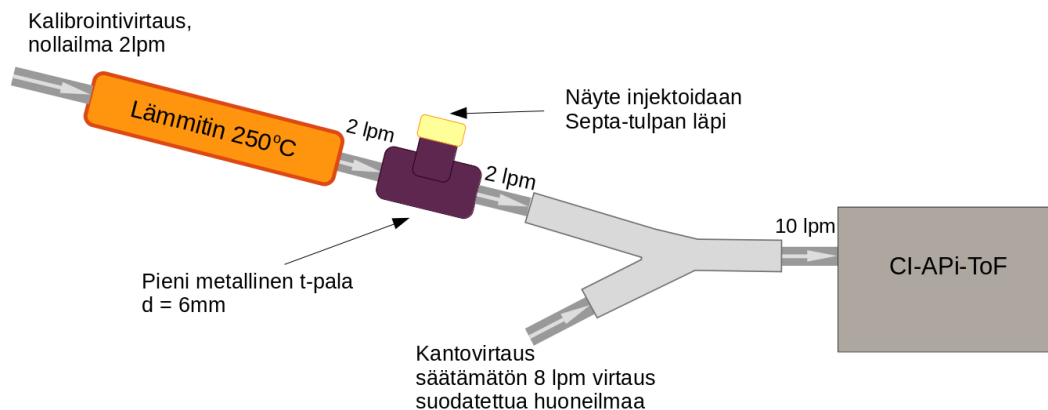
Kalibrointimittausten helpottamiseksi T-pala- tai lyhyesti T-kalibraattorissa hyödynnettiin septa-tulppaa, joka sulkee itsensä injektion jälkeen, kun ruisku poistetaan. Tällöin kalibraattoria ei tarvitse avata jokaisen mittauksen kohdalla, minkä ansiosta myös huoneilmasta tulevat kontaminaatiot minimoituvat.

T-kalibraattorin kaaviokuva on esitetty kuvassa 9. Se koostuu haihdutuspintana toimivasta metallisesta T-palasta ( $\varnothing 6\text{ mm}$ ), johon tehtävä injektointi tapahtuu yhden T-palan suuaukon sulkevan septa-tulpan läpi. Kalibraattoriin kuuluu myös lämmitin ( $\varnothing \frac{3}{4}$ "), joka kuumentaa kalibrintivirtauksen  $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  tehokkaan kalibrontiliuoksen haihtumisen takaamiseksi, sekä kalibraatio- ja kantovirtaukset laminaarisesti sekoittava Y-pala ( $\varnothing \frac{1}{2}$ "). Näiden lisäksi kalibraattorissa on sarja liittimiä, joiden avulla putkien halkaisija viedään lämmittimen  $\frac{3}{4}$ " halkaisijasta T-palan  $6\text{ mm}$  halkaisijaan ja takaisin  $\text{NO}_3^-$ -CI-ionilähteen  $\frac{3}{4}$ " halkaisijaan. Liittimien takia haihdutetun yhdisteen kulkema matka pitenee merkittävästi verrattuna KALIKKA- ja M-kalibraattoreihin, joten näytteen viileneminen ja siitä seuraava kondensoituminen sekä tarttuminen seinämiin voivat nousta ongelmaksi heikosti haihtuvia yhdisteitä käytettäessä. Näiden estämiseksi kalibraattori kääritään lämpöä eristävään nauhaan, jolloin kalibraattorissa tapahtuva lämpötilan muutos olisi mahdollisimman pieni, ja viileneminen tapahtuu vasta näytteen mennessä  $\text{NO}_3^-$ -CI-ionilähteeseen. Haihdutuspintana käytettiin metallista T-palaa, jotta haihdutusprosessi olisi aiempaa nopeampaa metallin korkean lämmönjohtavuuden ansiosta.

Poiketen edellisistä kalibraattoreista, T-kalibrointilaitteistoon kuuluu kalibraattorin lisäksi vain kalibroitava massaspektrometri mutta ei ylipainetta estävää T-palaa. Virtausten muutosten aiheuttama paineen vaihtelu on pyritty estämään nyt Y-palan avulla – tietyn suurui-

sen kantovirtauksen syöttämisen sijaan Y-pala ohjaa säätämättömän virtauksen hiukkasista ja kemikaaleista suodatettua huoneilmaa kantovirtaukseksi. Suodattaminen tehdään HEPA- (eng. High Efficiency Particulate Air filter) ja aktiivihilisuodattimilla.

Kalibrointivirtauksena käytetään esimerkiksi nollailmaa tai typpeä, ja sen nopeudeksi asetetaan massavirtasäätimillä 2 *lpm*. Tällöin kantovirtauksen suuruudeksi tulee 8 *lpm*  $\text{NO}_3^-$ -CI-ionilähteen näytevirtauksen ollessa 10 *lpm*.



**Kuva 9:** Helppokäyttöinen T-pala-kalibrointilaitteisto, joka koostuu massaspektrometristä sekä T-pala-kalibraattorista eli T-kalibraattorista. T-kalibraattorissa näyte injektoidaan tulpan läpi metallisen T-palan ( $\varnothing 6\text{ mm}$ ) sisäpinnalle, josta näyte haihdutetaan lämmittimen ( $\varnothing \frac{3}{4}$ ") avulla. Laitteistoon kuuluu myös Y-pala ( $\varnothing \frac{1}{2}$ "), jonka avulla kalibraatio- ja kantovirtaukset sekoitetaan mahdollisimman laminaarisesti. Lämmitin ja t-pala on kääritty lämpöeristenuhaan, jotta laitteiston lämpötila pysyisi  $250\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa taaten tehokkaan haihtumisen.

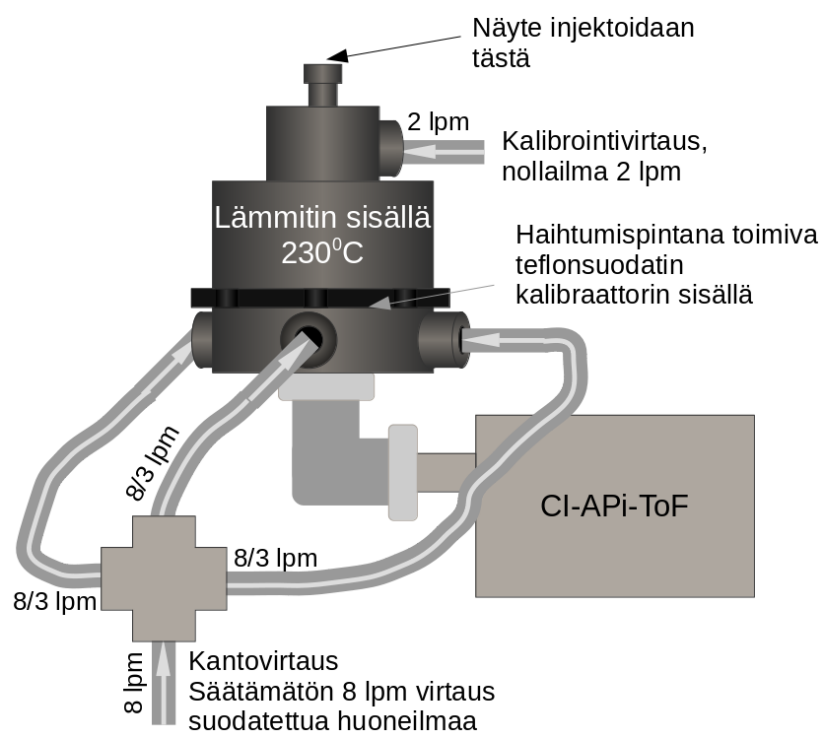
### 3.2.4 Kärsäkalibraattori

Neljäs testattu kalibraattori on kärsäkalibraattori, joka on Kärsa oy:n suunnittelema pisan-haihdutusmenetelmää hyödyntävä kalibraattori. Koska kalibraattori on kaupallisesti suunniteltu, on se kompaktimpi ja toiminnaltaan tehokkaampi kuin aiemmin esitellyt kalibraattorit.

Kärsäkalibraattori koostuu jälleen samoista pääkomponenteista kuin aiemmat kalibraattorit, mutta komponentit on sijoitettu tiiviisti noin 10 *cm* korkean ja 5 *cm* leveän metallipalan sisään. Kalibraattorin sisällä on keraaminen, lämpövastuksella toimiva lämmitin, ja aivan sen alapuolella on teflonsuodatin, joka toimii haihdutuspintana. Suodattimena voidaan käyttää myös muista materiaaleista tehtyjä suodattimia, kunhan ne ovat halkaisijaltaan  $\frac{3}{4}$ ". Näyte injektoidaan ruiskulla suodattimelle kalibraattorin yläosassa olevasta aukosta, joka suljetaan tulpalla, kun injektointi on tehty. Suodattimen läpi ajetaan lämmitetty 2 *lpm* suuruisen nollailma-kalibrointivirtaus, joka sekoitetaan kolmen läpiviennin kautta kalibraattoriin ohjattavaan kantovirtaukseen. Kantovirtausprofiili on suunniteltu sellaiseksi, että kalibrointiyhdiste pääsee kontaktiin kalibraattorin seinämien kanssa mahdollisimman vähän. Kaava-kuva kärsäkalibraattorista on esitetty kuvassa 10.

Kalibraattori on suunniteltu käytettäväksi siten, että se kiinnitetään suoraan ilman välikap-

paleita CI-ionilähteeseen, jolloin seinähäviötkin ovat mahdollisimman pienet. Tämä edellyttää sitä, että kalibrointilaitteistoon kuuluva massaspektrometri on asetettu juuri oikein päin siten, että ionilähteen tuloaukko osoittaa ylöspäin, jolloin kalibraattorin saa asetettua oikeaan asentoon tuloaukolle. Koska tätä työtä tehtäessä massaspektrometrit olivat yleensä siten, että ionilähteen tuloaukko osoitti sivulle, lisättiin kalibrointilaitteistoon L:n muotoinen pala, jolla virtaus käännetään sopivasti. Tämä mahdollistaa kärsäkalibraattorin asentamisen oikein päin.



**Kuva 10:** Kärsäkalibrointilaitteisto, joka koostuu massaspektrometristä sekä kärsäkalibraattorista, jossa näyte injektoidaan tukittavan aukon kautta teflon-suodattimelle. Aivan suodattimen lähellä on lämmitin, joka lämmittää näytettä tehokkaasti taaten nopean haihtumisen. Kalibraattorin virtausliittimet on sijoitettu siten, että näyte ohjautuisi virtausten avulla laitteeseen osumatta putkien seinämiin.

### 3.3 Kalibrointiliuosten valmistus

Kalibrointiliuoksia valmistaessa on oltava huolellinen ja muistettava turvalliset työskentelytavat. Liuoksia valmistettiin laimennussarjoina useasta syystä. Esimerkiksi liuosten valmistaminen on helpompaa, kun vain ensimmäisen liuoksen valmistamiseen tarvitaan vaakaa sekä puhtaita aineita. Tämän lisäksi laimennossarjan eri vahvuisia liuoksia voidaan käyttää suoraan laitteeseen syötetyn konsentraation ja mitatun signaalin välisen käytöksen tutkimisessa.

### 3.3.1 Tarvikkeet ja raaka-aineet

Kalibrointiliuoksen valmistamisessa tarvitaan liuotin  $L$ , liuottimeen liuotettava kalibrointiyhdiste  $X$  sekä seuraavat tarvikkeet: 10 ml ja 20 ml täyspipetit, mikrolitrapipetti (esimerkiksi 50 – 200  $\mu$ l), kaksi pientä dekantteria (esimerkiksi 50 ml ja 100 ml), pumpetti sekä 1000 ml ja 100 ml mittapulloja. Tämän lisäksi käytetään tarkkuusvaakaa ( $\pm 0,01$  g), suppiloa, mitausalustaksi paperia, spaattelia sekä noin 40 ml säilytyspulloja lopullisille liuoksille.

Kaikki tässä opinnäytetyössä tutkitut kalibrointiyhdisteet on esitetty taulukossa 1. Liuottimeksi käytettiin pääasiassa Millipore-vettä  $H_2O$ , mutta myös asetonia Ac ja asetonitriiliä AcN käytettiin.

Tutkittaviksi kalibrointiyhdisteiksi valittiin orgaanisia yhdisteitä, jotka ovat heikosti haihtuvia, jotta niillä olisi HOM-yhdisteryhmälle tyypillisiä ominaisuuksia. Tämän lisäksi haluttiin tarkastella yhdisteitä, jotka kattaisivat mahdollisimman laajan skaalan mittalaitteen mittauksia massoja. Yhdisteistä heksogeeni eli RDX poikkeaa tästä, sillä sitä käytettiin testaamaan, toimiiko tässä työssä käytetty kärsäkalibraattori oletetusti.

Yhdisteistä maloni-, meripihka-, adipiini- ja sitruunahappo sekä sorbitoli ovat kiteisiä jauheita, kun taas rikkihappo oli nestemäistä. Heksogeeni taas saatiin valmiiksi liuotettuna asetonitriiliin Kärsa oy:ltä.

**Taulukko 1:** Taulukko käytetyistä kalibrointiyhdisteistä.  $M$  on aineen moolimassa ja  $T_{kieh}$  on aineen kiehumispiste. Jos se on merkitty punaisella, aine alkaa hajota kyseisessä lämpötilassa, tai kirjaimella H, on kiehumislämpötila hyvin korkea. Liuosvahvuuksissa annetaan ensin pienin valmistettu vahvuus, sitten suurin vahvuus. Aineiden ominaisuudet on kerätty osoitteesta <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/>

Yhdiste (lyhenne)	$M$ [ $\frac{g}{mol}$ ]	$T_{kieh}$ [ $^{\circ}C$ ]	Liuosvahvuudet [ $\frac{g_X}{g_{liuos}}$ ]
rikkihappo $H_2SO_4$ (SA)	98,08	337	$10^{-6}, 10^{-3}$
malonihappo $C_3H_4O_4$ (MA)	104,06	140	$10^{-6}, 10^{-3}$
meripihkahappo $C_4H_6O_4$ (ScA)	118,09	235	$10^{-6}, 10^{-3}$
adipiinihappo $C_6H_{10}O_4$ (AA)	146,14	338	$10^{-6}, 10^{-3}$
sorbitoli $C_6H_{14}O_6$ (S)	182,17	H	$10^{-9}, 10^{-3}$
sitruunahappo $C_6H_8O_7$ (CA)	192,12	175	$10^{-12}, 10^{-1}$
heksogeeni $C_3H_6N_6O_6$ (RDX)	222,12	276	$6,33 \cdot 10^{-10}, 6,33 \cdot 10^{-8}$

### 3.3.2 Valmistusprosessi

Ensimmäiseksi tehdään vahvin kalibrointiyhdiste  $X$  liuos liuottimeen  $L$  eli  $\frac{1}{1000} \frac{g_X}{g_{tot}}$  vahvuinen liuos. Tämä on niin sanottu ensiliuos, josta muut liuosvahvuudet valmistetaan laimentamalla.  $g_{tot}$  viittaa siis koko liuoksen massa.

Jos yhdiste  $X$  on kiinteässä olomuodossa, liuosten valmistaminen aloitetaan punnitsemalla yhdistettä  $X$  vaa'alla  $1,00 \pm 0,01$  g.  $X$  otetaan säilytyspurkista spaattelilla ja mitataan

varovaisesti paperista taitellun vaaka-astian päälle. Yhdistejauhe kaadetaan suppiloa käyttäen yhden litran mittapulloon, johon on laskettu pohjalle noin puoli litraa liuotinta  $L$ . Jos  $X$  on nestemäistä, mitataan yhtä grammaa vastaava tilavuus esimerkiksi mikrolitrapipetillä mittapulloon. Määrän mittaamiseksi tilavuus on laskettava yhdisteen tiheyden avulla, ja sitä on kaadettava ensin pieni määrä väliastiaan, kuten dekantteriin, josta se voidaan mitata. Mittapullo suljetaan, ja liuosta huljutellaan, kunnes kaikki  $X$  on liennut. Liuotusprosessiin tarvitsee aikaa riippuen yhdisteen  $X$  liukoisuudesta liuottimeen  $L$ .

Sekoittelun jälkeen mittapullo täytetään liuottimella merkittyyn viivaan saakka. Liuotinta kaadetaan ensin sopiva määrä pieneen dekantteriin, josta sitä mitataan mittapulloon käyttäen esimerkiksi 20 ml täyspipettiä mittapullon ollessa lähes täynnä (hieman alle rajaviivaan täytetty). Kun mittapullo on täytetty, huljutellaan liuosta lisää noin kolmen minuutin ajan hyvän sekoittumisen takaamiseksi. Sitten mittapullosta kaadetaan pieneen, kuten 50 ml dekantteriin liuosta. Dekantteria käyttäen kaadetaan noin 40 ml annos liuosta säilytyspulloon, johon on merkitty liuoksen vahvuus ( $\frac{1}{1000} \frac{gX}{g_{tot}}$ ), liuoksen koostumus, päivämäärä ja tekijä.

Seuraavaksi valmistetaan  $10^{-4} \frac{gX}{g_{tot}}$  liuos. Dekantteriin kaadetaan  $10^{-3} \frac{gX}{g_{tot}}$  vahvuista liuosta mittapullosta, josta ensiliuosta mitataan 10 ml täyspipetillä liuosta 100 ml mittapulloon, johon on laitettu noin 50 ml liuotinta pohjalle valmiiksi. Liuosta taas huljutellaan sekoittumisen takaamiseksi. Sitten pienempi mittapullo täytetään rajaviivaan asti kuten 1000 ml mittapullo. Liuosta huljutellaan jälleen noin kolme minuuttia, jotta liuos olisi hyvin sekoittunutta. Liuosta kaadetaan suoraan mittapullosta merkittyyn säilytysastiaan noin 40 ml.

Käyttäen  $10^{-4} \frac{gX}{g_{tot}}$  liuosta tehdään  $10^{-5} \frac{gX}{g_{tot}}$  samaan tapaan kuin edellä kuvattu  $10^{-4} \frac{gX}{g_{tot}}$  liuoksen valmistaminen ensiliuoksesta. Lopulta myös  $10^{-6} \frac{gX}{g_{tot}}$  vahvuista liuosta valmistetaan  $10^{-5} \frac{gX}{g_{tot}}$  vahvuisesta liuoksesta.

### 3.4 Mittausmenettelytavat

Mittaustietojen vertailtavuuden ja luotettavuuden takaamiseksi mittaukset on tehtävä noudattaen tiettyjä, mittauksen aikana hyväksi osoittautuneita menettelytapoja, jotka esitellään seuraavaksi. Ennen kalibrointimittauksia ja kalibrointimittauksen jälkeen on mitattava taustaa noin 20 minuutin ajan, jotta taustan vaikutuksen poistaminen mittauksista olisi mahdollista tietoja käsiteltäessä.

Mittaus alkaa aina valmiin kalibrointiliuoksen mittaamisesta mikrolitruun (5  $\mu$ l tai 10  $\mu$ l). Ruisku tulee olla mahdollisimman pystyssä ja sitä katsotaan suoraan edestäpäin, jotta ruiskun mäntä saadaan asetettua ruiskuun merkatun viivan korkeudelle. Ruiskun vinossa pitäminen johtaa siihen, että mäntä näyttää olevan viivan kanssa samalla korkeudella, mutta on todellisuudessa korkeammalla tai matalammalla kuin viiva, jolloin ruiskuun on mitattu väärä määrä ainetta.

KALIKKA- ja M-kalibraattoreita käytettäessä kalibrointiliuosta mitattiin ruiskuun haluttu



määrä suoraan. Myös T-kalibraattorissa käytettiin tätä metodologia jonkin aikaa, mutta myöhemmissä mittauksissa otettiin käyttöön uusi menetelmä, jonka avulla pyrittiin takaamaan kaiken ruiskuun mitatun kalibrointiliuoksen päätyminen haihdutuspinnalle. Aluksi ruiskuun mitataan pieni määrä ilmaa ( $1 - 2 \mu\text{l}$ ), sitten sama määrä kalibrointiliuoksen valmistuksessa käytettyä liuotinta, jonka jälkeen mitataan jälleen sama määrä ilmaa. Vasta tämän jälkeen ruiskuun otetaan haluttu määrä kalibrointiliuosta. Ilmataskujen on tarkoitus taata pisaroiden irtoaminen neulankärjestä, ja liuotinannoksen on tarkoitus varmistaa kaiken kalibrointiliuoksen päätyminen ruiskusta haihdutuspinnalle.

Näytteen injektointi tehdään napakasti, ei liian hitaasti eikä liian nopeasti. Muodostuvan näytepisaran on tarkoitus irrota ruiskun neulankärjestä, mutta se ei saa sinkoutua suurella nopeudella ruiskusta hajoten esimerkiksi useammaksi pienemmäksi pisaraksi. Liian hidas injektointi voi johtaa siihen, että kalibrointiliuos alkaa haihtumaan ja samalla tiivistymään viileään ruiskun neulaan jo ennen kuin se on päässyt haihdutuspinnalle. Injektoinnin jälkeen ruisku poistetaan ja mittalaitteisto suljetaan mahdollisimman nopeasti, jos se on avattu injektointia varten. Tämä riippuu käytetystä kalibraattorista, minkä takia seuraavaksi on esitetty kalibraattorikohtaiset menettelytavat. Kunkin injektion jälkeen tarkkaillaan massaspektrometrin synnyttämää signaalia ja odotetaan, että signaali on laskenut jälleen taustan tasolle ennen seuraavan injektoinnin tekemistä.

KALIKKA-kalibraattorilla lämmitin on irroitettava teflon-T-palasta, jotta haihdutuspintana toimivalle suodattimelle voidaan tehdä injektio. Koska lämmitin on hyvin kuuma, käytetään lämpöeristäviä suojahansikkaita. Ensimmäinen askel mittauksia tehtäessä on aina kalibrointiliuoksen mittaaminen ruiskuun. Kun se on tehty, laitetaan ruisku odottamaan työtasolle siten, ettei neulankärki osu mihinkään. Lämmittimen ja T-palan yhdistävää mutteria löysätään siten, että lämmitin irtoaa T-palasta helposti nostamalla. Sitten ruisku otetaan valmiiksi käteen ja toisella kädellä nostetaan lämmitin pois suodattimen edestä. Näyte injektoidaan nopeasti mahdollisimman keskelle suodatinta, jonka jälkeen lämmitin kiinnitetään takaisin T-palaan ja mutteri kiristetään nopealla tahdilla. Massaspektrometriin syntyvää signaalia tarkkaillaan, eikä seuraavaa injektiota tehdä ennen kuin signaali on laskenut takaisin taustan tasolle.

M-kalibraattorilla lämmitin on irroitettava materiaaliputkesta. Nyt kuitenkin mutterin löysäminen etukäteen on vaikeampaa, sillä lämmitin on vaaka-asennossa, josta se voi pudota pystyasentoon helpommin. Tästä huolimatta kalibrointiliuos mitataan ruiskuun etukäteen, ja lämmittimen mutteria löysätään siten, että lämmitin ei putoa lattialle, mutta lähtee irti kalibraattorista vedettäessä. Lämmitin siirretään irti materiaaliputkesta, jonka sisäpintaan kalibrointiliuos injektoidaan toisella kädellä. Tämän jälkeen kalibraattori suljetaan mahdollisimman nopeasti ja mutteri kiristetään. Jälleen koskettaessa lämmittimeen käytetään lämpöeristäviä hanskoja palovammojen välttämiseksi. Kalibraattorin avaamisprosessi on M-kalibraattorin tapauksessa tehtävä erityisen nopeasti, jotta laitteistoon pääsevä huoneilma saa aikaan mahdollisimman pienen kontaminaation. M-kalibraattorin rakenteen ja siihen syötettyjen virtausten takia laitteisto imee ilmaa sisään materiaaliputken läpi lämmittimen ollessa

irti laitteistosta.

T-kalibraattorilla kahdesta edellisestä kalibraattorista poiketen lämmittimen irroittamista ei tarvitse enää tehdä, vaan kalibrointiliuos injektoidaan septa-tulpan läpi metallisen T-palan sisäpinnalle. Tulpan tiiviys heikkenee mitä useammin ruisku pistetään siitä läpi ja mitä kauemmin se on altistettuna korkealle lämpötilalle. Tämän takia on tärkeää vaihtaa tulppa joka päivä uuteen, ja se suositellaan vaihdettavaksi aina 20 injektion jälkeen, jotta tulpan toiminta olisi optimaalinen.

Kärsäkalibraattorin tapauksessa injektointi tehdään injektointia varten suunnitellun avattavan läpiviennin kautta. Läpivienti on helppo avata eikä siihen tarvita suojakäsineitä. Ruiskun paikalleen laittaminen on kuitenkin tehtävä nopeasti, eikä läpivientä tukkivaa tulppaa ole hyvä ottaa pitkäksi aikaa pois, sillä kalibraattorin sisällä virtausprofiilit muuttuvat merkittävästi läpiviennin ollessa auki. Erityisesti tällä kalibraattorilla injektoinnin tehokkuus on oleellista – ruisku kulkee lämmittimen keskellä olevan reiän kautta, jolloin se on hyvin lähellä lämmitintä ja altistuu korkealle lämpötilalle. Tällöin kalibrointiyhdiste voi alkaa hajota jo ruiskun neulassa, jos sen hajoamislämpötila on erityisen alhainen, tai se voi palaa kiinni ruiskuun.

### 3.5 Mittaustietojen analysointi ja kertoimen laskeminen

Massaspektrometrit tuottavat valtavan määrän mittaustietoja, joita ei voi suoraan alkaa analysoidaan. Laitteet tuottavat tiedostoja, joissa on listattuna erimassaisten ionien tuottamien osumien lukumäärät hyvin lyhyen ajan sisällä. Syntyvissä tuloksissa on paljon kohinaa, mikä takia ne täytyy ensin keskiarvoistaa sopivasti ottaen huomioon mittausten tarkoituksen, sekä käsitellä sellaiseen muotoon, että signaali kertoo haluttujen yhdisteiden käytöksen. Vasta tämän jälkeen voi kerätyistä tiedoista tehdä analyysiä, kuten laskea näytteen tuottaman signaalin pinta-ala, poistaa taustan vaikutus sekä tarkastella tehtyjen mittausten käytöstä haluttujen muuttujien suhteen.

Tässä luvussa esitellään mittaustietojen alkukäsittely, joka tehdään käyttäen kyseisten massaspektrometrien tietojen käsittelyyn suunniteltua tofTools-ohjelmistoa (Junninen et al., 2010), ja jatkokäsittely sekä kalibrointilukujen laskeminen suoran sovituksen avulla, mikä tehdään omatekoisilla Python-ohjelmilla. Lopuksi saatujen sovitusten tulkinta ja analysointi esitellään tarkemmin.

#### 3.5.1 Mittaustietojen esikäsittely tofTools-ohjelmalla

Massaspektrometrin tuottamien mittaustietojen käsittelyä varten on kehitetty Matlab-ohjelmointiympäristössä toimiva ohjelmistopaketti tofTools (Junninen et al., 2010), jota käytettiin tässä opinnäytetyössä mittaustietojen alkukäsittelyyn. TofTools-ohjelmistolla kunkin

mittauspäivän mittaustiedot aluksi keskiarvoistetaan yhden minuutin yli, minkä jälkeen kalibrointiyhdisteen tuottamien signaalien käytöstä ajan funktiona tutkitaan.

Keskiarvoistuksen jälkeen mittaustiedot kohdennetaan oikeille massoille, eli mittaustiedot massakalibroidaan. Massakalibroinnin kannalta on oleellista, että mittausten aikana on aina jotkin tunnetut  $\frac{m}{q}$ -arvon omaavat yhdisteet, jotka tuottavat vakaan signaalin. Näiden yhdisteiden avulla kaikki massaspekttrin signaalit voidaan kohdentaa oikeisiin  $\frac{m}{q}$ -arvoihin. (Junni-  
nen et al., 2010.) Tässä työssä massakalibraatiossa käytettiin varaajaioneja, jotka riippuvat käytettyjen massaspektrometrien ionilähteestä. Varaajaionit on esitelty luvussa *Massaspektrometria*.

Keskiarvoistuksen ja massakalibraation jälkeen summataan  $\frac{m}{q}$ -arvojen tuottamat signaalit yhteen siten, että saadaan aikaisiksi massaspekttri, jossa on  $\frac{m}{q}$ -kokonaislukuarvoja vastaavat kokonaissignaalit (eng. Stick integration).

Lopulta voidaan hylätä mittaukset, jotka eivät ole onnistuneita. Hylkääminen tarkoittaa käytännössä sitä, että tallennettaviin tiedostoihin ei sisällytetä aikaväliä, johon sisältyy epäonnistunut mittaus. Epäonnistuneita mittauksia ovat esimerkiksi signaalit, joilla kestää useita tunteja palautua takaisin taustan tasolle, ja aiempiin vastaaviin mittauksiin verrattuna liian pienet tai kokonaan olemattomat signaalit. Epäonnistuneet signaalit löydetään tarkastelemalla kalibrointiyhdisteiden tuottamien signaalien käytöstä ajan suhteen.

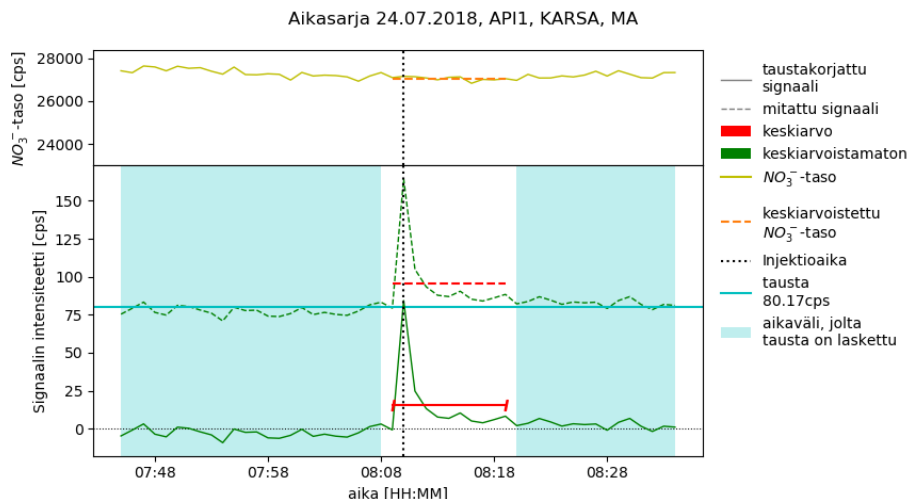
Mittauspäivän tiedot jaetaan muutaman injektion tuottamiin signaaleihin, jotta tiedostokoot pysyvät hillittyinä. Tämän lisäksi tietojen pilkkominen mahdollistaa taustan satunnaisten muutosten poistamisen mittaustiedoista. Tällä tavalla epäonnistuneiden mittausten lomasta voidaan poimia onnistuneet mittaukset, joiden käytöksessä ei nähdä mitään poikkeuksellista.

### 3.5.2 Mittaustietojen jatkokäsittely ja suoran sovittaminen

Alkukäsittelyn jälkeen mittaustiedot käsitellään siten, että yhtä kalibrointimittausta vastaa yksi mitattu signaalin arvo. Tällöin yhden vuorokauden mittauksien pohjalta voidaan laskea kalibrointiluku sovittamalla suora mittaustietoihin. Jatkokäsittelyn vaiheita on esitetty kuvassa 11. Jatkokäsittelyyn käytetään omatekoista python-ohjelmointikielellä toimivaa ohjelmaa. Suoran sovitus tehdään erillisellä omatekoisella python-ohjelmalla.

Mittaustietojen jatkokäsittely alkaa sillä, että luoduista tiedostoista otetaan vain oleellisia  $\frac{m}{q}$ -arvoja vastaavat signaalin intensiteetit. Tärkeät arvot ovat luvussa *Massaspektrometria* esiteltyjen kalibrointiyhdisteen varautuessa muodostuvien ionien sekä varaajaionien  $\frac{m}{q}$ -arvoja vastaavat signaalit.

Vocus-PTR- ja PTR-ToF-massaspektrometrien tapauksessa varaajaionien signaalin intensiteettien laskussa hyödynnetään hapen vakaan happi-18-isotoopin sisältäviä ioneja. Varaajaionien todellinen signaalin intensiteetti lasketaan kertomalla isotooppi-signaali suhdeluvulla, joka määritellään hapen tyypillisimmän isotoopin eli happi-16-isotoopin ja käytetyn happi-18-isotoopin yleisyyksien avulla. PTR-ToF-massaspektrometrin varaajaionien signaalit ovat



**Kuva 11:** Ensimmäinen vaihe mittaustietojen jatkokäsittelyssä eli signaalin keskiarvoistaminen ja taustan vaikutuksen poistaminen. Vihreällä on merkitty mitattu signaali ajan funktiona ja punaisella keskiarvoistettu signaali. Vaaleansiniset alueet kuvaavat aikavälejä, joilta mittausten taustan arvo on laskettu. Keltaisella käyrällä on merkattu nitraatti-ionien aiheuttama signaali, ja katkoviiva kuvaa signaalia, josta ei ole poistettu taustan vaikutusta, kun taas eheä viiva kertoo taustakorjatun signaalin.

niin suuria, että ne ovat saturoituneet, eli mittalaite ei kykene havaitsemaan kaikkia hydro-niumioneja ja ilmoittaa niiden signaalin intensiteetiksi korkeimman mahdollisen arvon, mitä laite voi havaita. Tällöin mittaustiedoissa oleva varaaja-ionin signaalin intensiteetti on alhaisempi kuin mitä se todella on, minkä takia isotooppien käyttöön turvaudutaan.

Kalibrointiyhdisteen muodostamien ionien signaalit summataan yhteen samoin kuin varaaja-ionien aiheuttamat signaalit. Mittaustiedoissa esiintyvä kalibrointiyhdistekohtainen tausta lasketaan kunkin luodun tiedoston osalta keskiarvoistamalla joko ennen mittausta, sen jälkeen, tai sekä ennen että sen jälkeen mitattu signaali (kuva 11, vaaleansiniset alueet). Tällä tavalla saadaan siis kalibrointimittauksista riippumatta mittaustiedostoissa esiintyvä yhdisteen signaalin taso, joka voi johtua esimerkiksi käytetyissä kaasuissa esiintyvistä pienistä määristä kyseistä yhdistettä. Keskiarvoistus tapahtuu siis summaamalla aikaväleihin sisältyvät signaalin intensiteetit yhteen ja jakamalla arvo aikavälin pituudella. Taustan arvo vähennetään kalibrointiyhdistesignaalista, jolloin saadaan taustakorjattu signaali.

Seuraavaksi yhdisteen signaali keskiarvoistetaan mittausajan yli. Mittausaika lasketaan alkavaksi yksi minuutti ennen mittauspäiväkirjaan merkattua mittausaikaa ja loppuvaksi kaksi minuuttia ennen seuraavaa mittauspäiväkirjaan merkattua mittausaikaa. Jos kyseisen mittauksen tiedostoon ei ole sisällytetty seuraavaa mittauspäiväkirjassa esiintyvää mittausta tai kyseessä on päivän viimeinen mittausta, asetetaan signaalin kestoksi 25 minuuttia, paitsi RDX-mittausten tapauksessa signaalin kesto on vain viisi minuuttia. Jos tiedosto loppuu ennen kuin asetettu signaalinkesto tulee täyteen, keskiarvoistetaan signaali tiedoston loppumisaikaan asti. Keskiarvoistus tapahtuu jälleen summaamalla yhteen signaalin intensiteetit kullakin ajanhetkellä ja jakamalla ne signaalinkestolla. Myös varaaja-ionien signaali keskiar-

voistetaan samalla tavalla mittausajan yli.

Koska kalibrointilukujen laskemisen kannalta oleellista on käyttää kalibrointiyhdisteen ja varaajaionien signaalin intensiteettien suhdetta, jaetaan keskiarvoistetut arvot toisillaan. Tämä arvo tallennetaan suoran sovitukselta varten. Jos keskiarvoistettu kalibrointiyhdisteen tuottama signaali on negatiivinen ja siten epäfysikaalinen, se poistetaan tarkastelusta, eli sitä ei sisällytetä suoran sovitukseseen käytettäviin mittauspisteisiin.

Samalla kun mitattua signaalia käsitellään, lasketaan mittauspäiväkirjan tietojen perusteella laitteeseen syötetty konsentraatio. Syntyvän konsentraation oletetaan muodostuvan heti mittausajan alkaessa ja pysyvän vakioarvossa mittausajan loppuun, jonka jälkeen yhdistettä ei enää ole laitteistossa. Tämä oletus ei tietenkään ole totta, kuten kuvasta 11 nähdään: alussa yhdistettä haihtuu paljon ja syntyvä signaalikin on korkea ja madaltuu mittauksen loppua kohti. Tämä oletus tehdään, jotta kalibrointilukujen laskeminen olisi yksinkertaista, eikä esimerkiksi monimutkaisia numeerisia integroimismenetelmiä tarvitse käyttää. Jotta oletusta voidaan käyttää, on tarkasteltava erikseen kunkin mittauksen kohdalla varaajaionien signaalia. Jos varaajaionin signaali putoaa merkittävästi, kuten yhden viidesosan alkuperäiseltä tasoltaan, aiheutuu kalibrointiyhdisteen varaamisesta hyvin suuri varaajaionien lukumäärän putoaminen, mikä puolestaan vaikuttaa yleisesti kaikkiin signaaleihin. Liian paljon laskeva varaajaionisignaali viittaa siihen, ettei ionisaatio tapahdu kunnolla.

Oletuksen avulla konsentraatio voidaan laskea yksinkertaisesti kalibraattoriin injektoidun kalibrointiyhdisteen massan ja mittalaitteistoon ohjatun näytevirtauksen kokonaistilavuuden avulla. Kalibrointiyhdisteen massa  $m$  on muutettava molekyyliden lukumääräksi  $N$ , ja sitä varten on tunnettava kalibrointiyhdisteen moolimassa  $M$ , sekä Avogardon vakio  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ :  $N = \frac{mN_A}{M}$ . Näytevirtauksen kokonaistilavuus  $V$  saadaan näytevirtauksen nopeuden  $Q$  ja mittausajan  $\Delta t$  avulla:  $V = Q\Delta t$ . Jakamalla molekyyliden lukumäärä  $N$  ja näytevirtauksen kokonaistilavuus  $V$  toisillaan saadaan näytevirtauksessa oleva kalibrointiyhdisteen konsentraatio  $C$

$$C = \frac{N}{V} = \frac{mN_A}{MQ\Delta t} \quad (3.1)$$

Keskiarvoistettujen signaalin intensiteettien sekä näytevirtauksen konsentraation avulla voidaan määritellä laite- ja yhdistekohtaiset kalibrointiluvut. Tarkastelemalla signaalin intensiteetin käytöstä näytevirtauksen konsentraation funktiona voidaan mittautietoihin sovittaa suora. Tämän sovituspuoran kulmakerroin kertoo laitteen herkkyyden, ja kulmakertoimen käänteisluku on kalibrointikerroin.

Vocus-PTR- ja PTR-ToF-massaspektrometrien tapauksessa signaalin intensiteetti normalisoidaan normalisointikertoimella  $n = 10^6 \text{ ncps}$ , jolloin signaalin intensiteettien suhteen yksikkönä on  $\text{ncps}$ . Kun näytevirtauksen konsentraation yksikkönä käytetään parts per notaation mukaista  $\text{ppb}$ -yksikköä, saadaan kulmakertoimen yksiköksi tyypillinen herkkyyden yksikkö  $\frac{\text{ncps}}{\text{ppb}}$ . Saadun arvon keskihajontaa kuvastaa sovituksen kulmakertoimelle laskettu keskihajon-

ta, joka riippuu sovituksen residuaalien varianssista.

$NO_3^-$ -CI-API-ToF-massaspektrometrin tapauksessa halutaan yleensä määritellä kalibrointikerroin, joten signaalina käytetään yksikötöntä signaalien suhdetta, ja näytevirtauksen konsentraation yksikkönä käytetään  $cm^{-3}$ . Tällöin sovituksen kulmakertoimen käänteisluvusta saadaan kalibrointikerroin. Kalibrointikerroin saadaan keskihajonta  $\sigma$  tarkastelemalla sovituksen kulmakertoimen keskihajontaa  $\sigma_s$ , ja laskemalla sen vaikutus kulmakertoimen käänteislukuun.

$$\sigma_1 = \frac{1}{KK - \sigma_s} - \frac{1}{KK} \quad (3.2)$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{KK} + \frac{1}{KK + \sigma_s} \quad (3.3)$$

Saaduista kahdesta arvosta suurempi valitaan kalibraatiokerroimen keskihajonnaksi.

### 3.5.3 Sovitusten analysointi

Tässä alaluvussa esitellään, miten kalibrointilukujen arvojen laskemisessa tehdyt sovitukset analysoitiin. Sovituksista hyväksytään parhaat tulokset tilastollisen merkittävyyden ja sovituksen selityssasteen  $R^2$  sekä visuaalisen tarkastelun perusteella, ja loput karsitaan niin sanottuina huonoina sovituksina.

Kaikkien  $NO_3^-$ -CI-API-ToF-massaspektrometreillä tehtyjen kalibrointimittausten pohjalta tehtyjen sovitusten tulokset on esitetty taulukoissa 2, 3 ja 4. Taulukoissa ei ole ollenkaan kesän 2017 mittauksia, sillä silloin käytetyn KALIKKA-kalibraattorin kanssa oli suuria ongelmia, eikä kunnollisia tuloksia saatu yhtään. Malonihapolla oli kuitenkin saatu aikaan lupaavimmat tulokset, sekä sen tiedetään varautuvan  $NO_3^-$ -CI-ionilähteessä, minkä takia malonihappoa päädyttiin tutkimaan pääsääntöisesti tässä työssä.

Sovitukset tehtiin yhden mittauspäivän tietoihin, sillä mittaustiedoista määriteltävän kalibrointikerroimen arvo voi vaihdella päivästä toiseen myöhemmin läpi käytävien validointimittausten perusteella. Kalibrointimittauksia ei voida myöskään tehdä jatkuvasti, eikä niihin voida käyttää paljoa aikaa esimerkiksi mittauskampanjoiden aikana.

API5-massaspektrometrillä tehtyjen mittausten pohjalta lasketut arvot ovat epäfysikaalisia (taulukko 3). Lasketut arvot ovat negatiivisia, eli lukuarvon perusteella mittalaite tuottaa sitä pienemmän signaalin, mitä suurempi on näytevirtauksen konsentraatio. Syynä tälle käytökselle on todennäköisesti se, että mittalaitteen kanssa oli ollut aikaisemmin ongelmia. Tämän lisäksi mittaukset tehtiin poikkeuksellisesti ulkona, ja näyteputken pituus oli moninkertainen verrattuna laboratorioissa käytettyjen massaspektrometrien näyteputkiin. Ulkolämpötila oli  $\sim 17^\circ C$ , minkä lisäksi näyteputkeen kertyi siitepölyä. Tämän seurauksena kalibrointiyhdistettä todennäköisesti tiivistyi seinämiin ja siitepölyyn. Näistä syistä API5-massaspektrometrillä tehtyjä tuloksia ei voida käyttää kalibrointilukujen laskemiseen.

Sovituksen kulmakertoimen merkittävyyttä arvioidaan sen p-arvon avulla. Jos p-arvo on pienempi kuin tähän opinnäytetyöhön valittu raja  $P_{raja} = 0,05$ , poikkeaa sovituksen kulmakertoimen arvion arvo tilastollisesti merkittävästi nolasta, ja sitä voidaan käyttää sovituksen kulmakertoimen arvona. Tällöin kulmakerrointa voidaan käyttää siis joko suoraan herkyytenä tai kalibrointikertoimenä laskemalla kulmakertoimen käänteisluvun. Jos sovituksen kulmakertoimen p-arvo on suurempi kuin asetettu raja, sovituksen kulmakertoimen arvo ei tällöin poikkeaa nolasta tilastollisesti merkittävästi. Tällöin mittaustiedoista ei lopulta saada kalibrointilukua.

**Taulukko 2:** Taulukko API1 massaspektrometrillä tehdyistä kalibrointimittauksista, missä Ac on asetoni, AcN on asetonitrili, CA on sitruunahappo ja MA on malonihappo. Liuossarakkeessa on liuotettava aine+liuotin,  $\sigma$  on kalibrointiluvun keskihajonta, n on mittauspisteiden lukumäärä, p-arvo kertoo sovituksen kulmakertoimen p-arvon ja  $R^2$  sovituksen selitysasteen

Mittauspäivä	Kalibraattori	Liuos	$KK \pm \sigma$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	n	p-arvo	$R^2$
25.10.2017	lasi-M	$MA + H_2O$	$3.53 \cdot 10^{14} \pm 2 \cdot 10^{14}$	3	0.602	0.34
30.10.2017	lasi-M	$MA + H_2O$	$4.47 \cdot 10^{14} \pm 4 \cdot 10^{14}$	6	0.117	0.50
31.10.2017	lasi-M	$MA + H_2O$	$1.42 \cdot 10^{14} \pm 2 \cdot 10^{13}$	16	$6.57 \cdot 10^{-8}$	0.88
06.11.2017	teflon-M	$MA + H_2O$	$1.01 \cdot 10^{14} \pm 9 \cdot 10^{12}$	8	$1.87 \cdot 10^{-5}$	0.96
20.11.2017	lasi-M	$MA + H_2O$	$2.37 \cdot 10^{13} \pm 7 \cdot 10^{11}$	9	$6.10 \cdot 10^{-9}$	0.994
28.06.2018	T	$MA + H_2O$	$3.04 \cdot 10^{11} \pm 9 \cdot 10^{10}$	3	0.147	0.95
04.07.2018	T	$MA + H_2O$	$3.95 \cdot 10^{12} \pm 2 \cdot 10^{12}$	4	0.097	0.82
05.07.2018	T	$MA + H_2O$	$3.89 \cdot 10^{12} \pm 8 \cdot 10^{12}$	4	0.270	0.53
23.07.2018	kärsä	$MA + H_2O$	$5.97 \cdot 10^{13} \pm 5 \cdot 10^{13}$	3	0.910	0.02
24.07.2018	kärsä	$MA + H_2O$	$2.33 \cdot 10^{12} \pm 7 \cdot 10^{11}$	6	$1.16 \cdot 10^{-2}$	0.83
25.07.2018	kärsä	$MA + H_2O$	$1.50 \cdot 10^{12} \pm 1 \cdot 10^{12}$	9	0.056	0.43
27.07.2018	kärsä	$MA + H_2O$	$1.21 \cdot 10^{13} \pm 7 \cdot 10^{12}$	6	0.053	0.65
01.08.2018	kärsä	$MA + H_2O$	$1.19 \cdot 10^{15} \pm 8 \cdot 10^{14}$	8	0.657	0.04
03.08.2018	T	$MA + H_2O$	$1.03 \cdot 10^{13} \pm 7 \cdot 10^{12}$	5	0.629	0.09
07.08.2018	T	$MA + Ac$	$5.11 \cdot 10^{12} \pm 9 \cdot 10^{11}$	6	$3.08 \cdot 10^{-3}$	0.91
08.08.2018	T	$MA + Ac$	$1.84 \cdot 10^{12} \pm 10 \cdot 10^{10}$	5	$2.72 \cdot 10^{-4}$	0.993
16.08.2018	kärsä	$MA + Ac$	$1.33 \cdot 10^{12} \pm 7 \cdot 10^{10}$	7	$7.35 \cdot 10^{-6}$	0.99
26.07.2018	kärsä	$CA + H_2O$	$1.20 \cdot 10^{13} \pm 7 \cdot 10^{12}$	4	0.122	0.77
10.08.2018	kärsä	$RDX + AcN$	$2.72 \cdot 10^{10} \pm 2 \cdot 10^9$	16	$1.88 \cdot 10^{-9}$	0.93
15.08.2018	kärsä	$RDX + AcN$	$6.54 \cdot 10^{10} \pm 1 \cdot 10^{10}$	8	$4.28 \cdot 10^{-4}$	0.89

**Taulukko 3:** Taulukko API5 massaspektrometrillä tehdyistä kalibrointimittauksista, missä MA on malonihappo. Liuossarakkeessa on liuotettava aine+liuotin,  $\sigma$  on kalibrointiluvun keskihajonta, n on mittauspisteiden lukumäärä, p-arvo kertoo sovituksen kulmakertoimen p-arvon ja  $R^2$  sovituksen selitysasteen

Mittauspäivä	Kalibraattori	Liuos	$KK \pm \sigma$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	n	p-arvo	$R^2$
23.04.2018	T	$MA + H_2O$	$-4.32 \cdot 10^{14} \pm 2 \cdot 10^{15}$	3	0.449	0.58
24.04.2018	T	$MA + H_2O$	$-1.33 \cdot 10^{15} \pm 1 \cdot 10^{15}$	5	0.825	0.02
05.06.2018	T	$MA + H_2O$	$-8.39 \cdot 10^{13} \pm 5 \cdot 10^{13}$	5	0.083	0.69

**Taulukko 4:** Taulukko APi8 massaspektrometrillä tehdyistä kalibroitimittauksista, missä ScA on meripihkahappo. Liuossarakkeessa on liuotettava aine+liuotin,  $\sigma$  on kalibroitiluvun keskihajonta, n on mittauspisteiden lukumäärä, p-arvo kertoo sovituksen kulmakertoimen p-arvon ja  $R^2$  sovituksen selitysasteen

Mittauspäivä	Kalibraattori	Liuos	$KK \pm \sigma$ [cm <sup>-3</sup> ]	n	p-arvo	$R^2$
08.08.2017	teflon-M	ScA+H <sub>2</sub> O	$7.10 \cdot 10^{12} \pm 8 \cdot 10^{11}$	3	0.067	0.99

Sovitusta arvioidaan sen selitysasteen avulla. Jos selitysaste saa korkean arvon, eli arvon lähellä yhtä, on sovitus hyvä, sillä se selittää suuren osan mittauspisteiden varianssista. Kuvasta 12 voidaan nähdä sovitukset hyvin pieneen määrään mittauspisteitä. Molemmissa kuvaajissa kulmakertoimen p-arvo on suurempi kuin asetettu raja, joten kalibroitilukuja ei saada kuvaajien mittaustiedoista määriteltä. Sen sijaan kuvaajassa 12b sovituksen selitysaste on hyvin lähellä ykköstä, mikä viittaisi siihen, että sovitus olisi hyvä. Koska mittauspisteitä on hyvin vähän, on niiden käytös kuitenkin hyvin todennäköisesti sattumalta syntynyt, sillä kulmakertoimen p-arvon perusteella tarkasteltavien suureiden välillä ei ole lineaarista riippuvuutta.

Jos sovitus ei täytä selitysasteelle ja kulmakertoimen p-arvolle asetettuja rajoja, sovitus hylätään, eikä sen kulmakertoimen arvoa voida käyttää kalibroitilukujen laskemiseen. Toisin sanoen tulokset, joille pätee  $R^2 > 0,7$  ja  $p < 0,05$ , hyväksytään, ja ne käyvät läpi visuaalisen tarkastelun.

Visuaalinen tarkastelu tehdään sen perusteella, miten mittauspisteet ovat jakautuneet kunkin hyväksytyn mittauspäivän kohdalla. Tällä tavalla voidaan tarkistaa, että sovitus kuvastaa hyvin mittauspisteitä, sillä on mahdollista, että yhden suurta näytevirtauksen konsentraatiota vastaavan mittauspisteen takia sovitus saa korkean selitysasteen, vaikka muiden mittauspisteiden perusteella sovitus ei olisikaan niin hyvä.

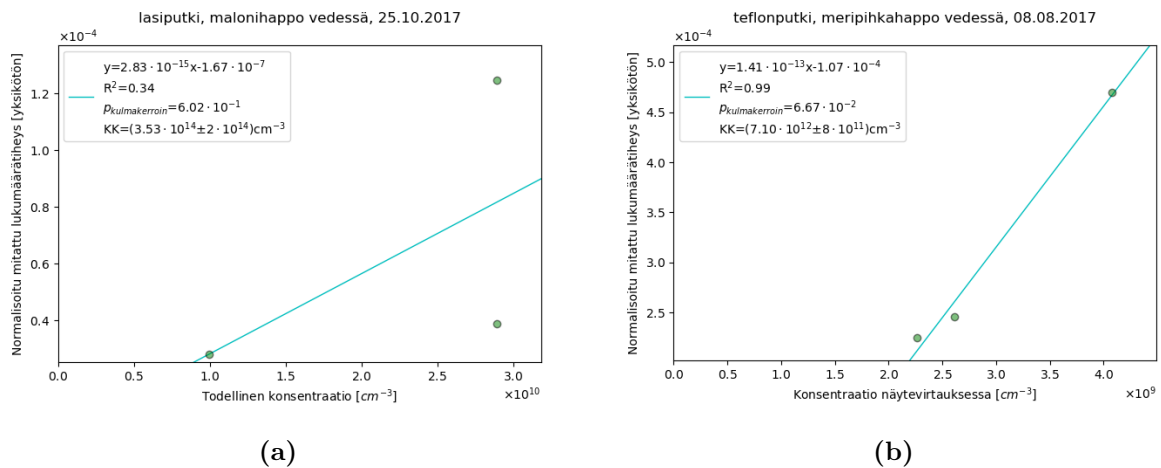
Monessa tapauksessa onnistuneita mittauksia on saatu paljon pienillä näytevirtauksen konsentraatioiden arvoilla, mutta vain muutamalla korkeaa näytevirtauksen konsentraatiota vastaavilla arvoilla. Tässä viitataan siis mittauspäiväkohtaisiin konsentraatioihin, jolloin matalat arvot viittaavat kunkin mittauspäivän kuvaajan kohdalla mittauspisteisiin, jotka ovat lähellä y-akselia. Mittauspisteiden epätasaisen jakautumisen seurauksena suoran sovitus on tehty käytännössä kahden pisteryppään välille, joista suurempia arvoja vastaavia pisteitä on hyvin vähän. Visuaalisen tarkastelun perusteella sovituksista hylätään mittauspäivät 7.8.2018 sekä 16.8.2018 (kuva 13). Sekä sovituksen tilastollisen merkittävyyden ja selitysasteen että visuaalisen tarkastelun perusteella hyväksytyjä tuloksia vastaavat kuvaajat on esitetty kuvassa 14.

Mittauspäivinä 7.8.2018 ja 16.8.2018 (kuvaajat 13a ja 13b) kerättyihin mittaustietoihin tehty sovituksia hylättiin, sillä ne eivät kuvasta kovin hyvin mittauspisteitä. Jos mittauspisteistä poistettaisiin yksittäiset korkeaa näytevirtauksen konsentraatiota vastaavat arvot, sovituksen tulos olisi todennäköisesti erilainen. Pieniä arvoja vastaavat mittauspisteet ovat melko satunnaisesti asettuneet, toisin kuin esimerkiksi mittauspäivinä 20.11.2017 ja 8.8.2018 (ku-

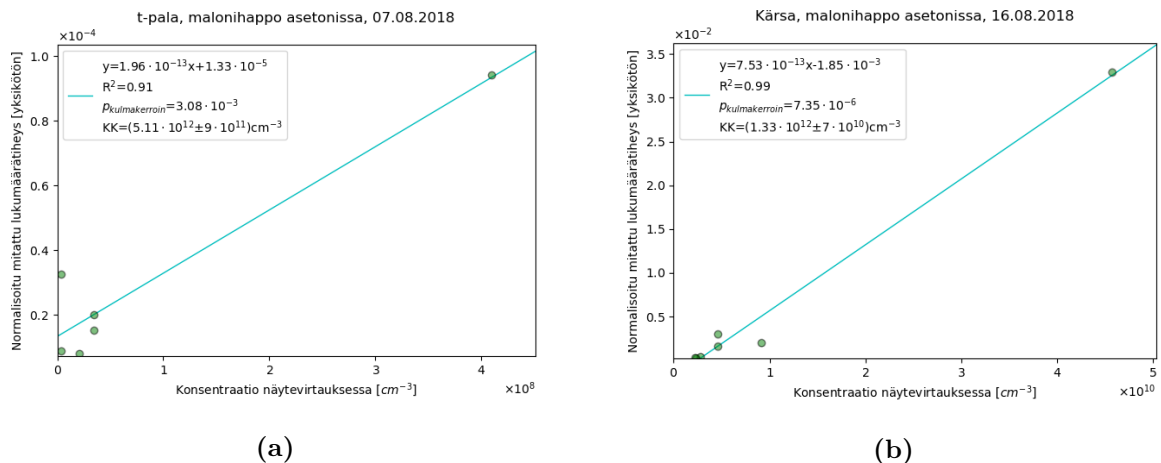


vaajat 14c ja 14e), joiden tapauksessa matalia näytevirtauksen konsentraatioita vastaavat mittauspisteet näyttävät osuvan hyvin sovitussuoralle.

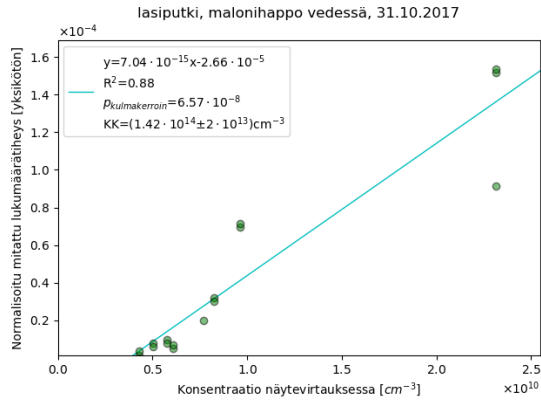
Mittauspäivän 10.8.2018 (kuvaaja 14f) tapauksessa oli vaikea vetää johtopäätöksiä visuaalisen tarkastelun perusteella. Mittauspisteet ovat jakautuneet epätasaisesti, mutta suurilla arvoilla on saatu kaksi mittauspistettä, jotka ovat hyvin lähellä toisiaan. Tämän lisäksi taulukosta 2 nähdään, että sovituksesta saatu kalibrointikertoimen arvo vastaa mittauspäivänä 15.8.2018 (kuvaaja 14g) saatua arvoa, jonka tapauksessa sovitukset on visuaalisinkin perustein hyvä. Tämän takia mittauspäivää 10.8.2018 ei hylätty. Hyväksytyistä sovituksista hylättiin siis visuaalisen tarkastelun perusteella vain varmasti huonot sovitukset.



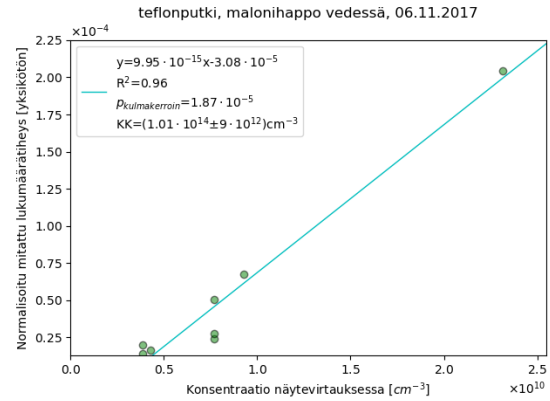
**Kuva 12:** Esimerkkikuvaajat mittauspäivistä, jolloin sovitukseen käytettäviä mittauspisteitä on ollut hyvin vähän. a) API1 malonihappomittaukset 25.10.2017 lasi-M-kalibraattorilla. Kulmakertoimen p-arvo on suurempi kuin 0,05 ja sovituksen selitysaste on hyvin alhainen, joten sovituksesta ei saada kalibrointilukua. b) API8 meripihkahappomittaukset 8.8.2017 teflon-M-kalibraattorilla. Kulmakertoimen p-arvo on suurempi kuin 0,05, mutta sovituksen selitysaste on hyvin suuri.



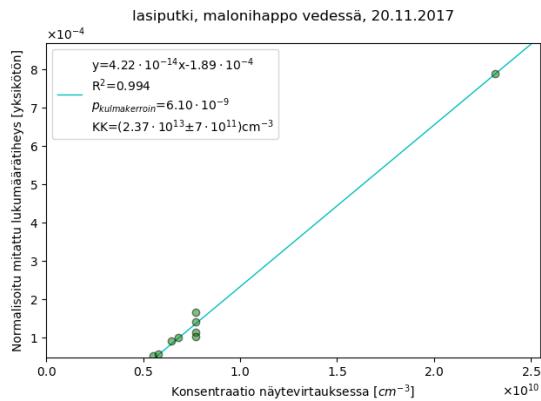
**Kuva 13:** Sovituksia vastaavat kuvaajat, jotka on hylätty visuaalisen tarkastelun perusteella, vaikka sovituksen kulmakertoimen on tilastollisesti merkittävä ( $p - \text{arvo} < 0,05$ ) ja selitysaste on suuri ( $R^2 > 0,7$ ). a) API1:llä 7.8.2018 tehdyt malonihappo-asetonikalibrointimittaukset T-kalibraattoria käyttäen. b) API1:llä 16.8.2018 tehdyt malonihappo-asetonikalibrointimittaukset käräkalibraattoria käyttäen.



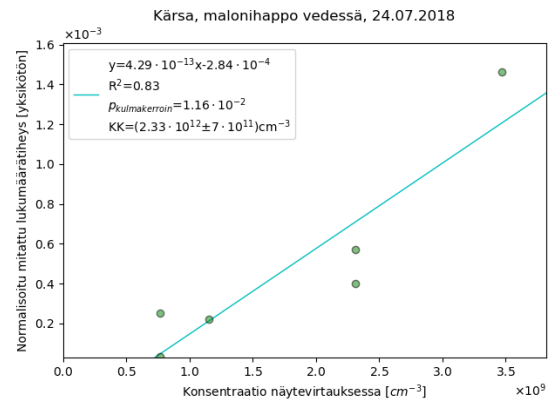
(a) API1:llä 31.10.2017 tehdyt malonihappo-kalibrointimittaukset lasi-M-kalibraattoria käyttäen.



(b) API1:llä 6.11.2017 tehdyt malonihappo-kalibrointimittaukset teflon-M-kalibraattoria käyttäen.

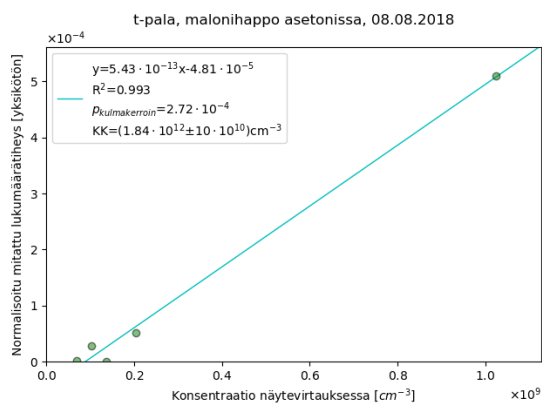


(c) API1:llä 20.11.2017 tehdyt malonihappo-kalibrointimittaukset lasi-M-kalibraattoria käyttäen.

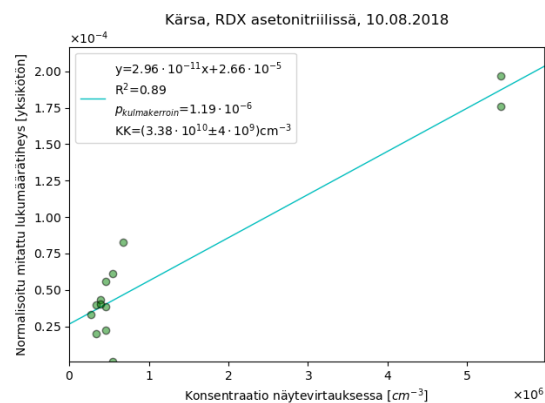


(d) API1:llä 24.07.2018 tehdyt malonihappo-kalibrointimittaukset kärsäkalibraattoria käyttäen.

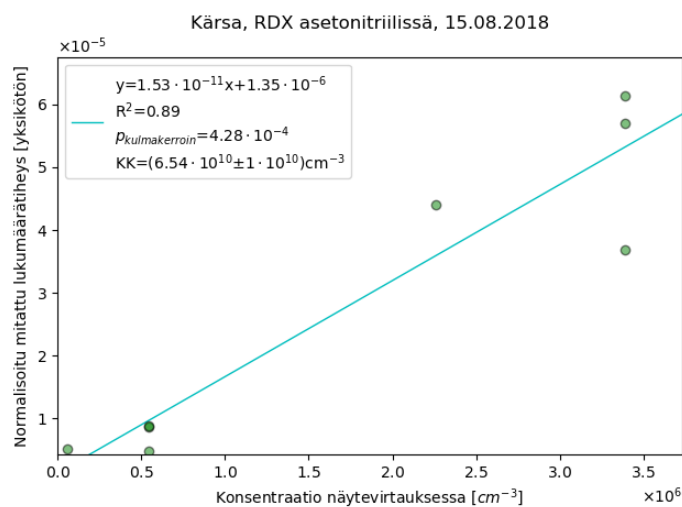
**Kuva 14:** Sovituksen kulmakertoimen tilastollisen merkittävyyden ( $p\text{-arvo} < 0,05$ ), sovituksen selitystasoon ( $R^2 > 0,7$ ) sekä visuaalisen tarkastelun perusteella hyväksytyt sovitukset vastaavat kuvaajat. (1/2)



(e) API1:llä 8.8.2018 tehdyt malonihappo-asetoni-kalibrointimittaukset T-kalibraattoria käyttäen.



(f) API1:llä 10.8.2018 tehdyt RDX-kalibrointimittaukset kärsäkalibraattoria käyttäen.



(g) API1:llä 15.8.2018 tehdyt RDX-kalibrointimittaukset kärsäkalibraattoria käyttäen.

**Kuva 14:** Sovituksen kulmakertoimen tilastollisen merkittävyyden ( $p$ -arvo  $< 0,05$ ), sovituksen selitysasteen ( $R^2 > 0,7$ ) sekä visuaalisen tarkastelun perusteella hyväksytyjä sovituksia vastaavat kuvaajat. (2/2)

## 4. Tulokset ja Pohdintaa

Tässä pääluvussa käydään läpi nitraatti-CI-API-ToF-massaspektrometrien kalibrointia varten tutkitut yhdisteet ja niiden sopivuus pisaranhaidutusmenetelmään perustuvien kalibraattoreiden käytössä HOM-yhdisteryhmän yhdisteiden kalibroimiseen. Myös kalibraattoreiden kehitysprosessia tarkastellaan. Tulosten tarkastelun kannalta on tärkeä tuntea mitausten aikana esiintyneet virhelähteet ja ongelmatilanteet, joten ne esitellään myös tässä.

### 4.1 Testattujen yhdisteiden sopivuus kalibrointiyhdisteiksi

Kalibrointimittauksia tehtiin  $NO_3^-$ -CI-API-ToF-massaspektrometreille, jotta voitaisiin tutkia, mitkä yhdisteet sopivat kyseisen mittalaitteen kalibroimiseen HOM-yhdisteryhmän yhdisteiden havaitsemiseen. Näiden mittausten lisäksi tehtiin Vocus-PTR- ja PTR-ToF-massaspektrometreillä validointimittauksia, jotka käydään läpi myöhemmin tässä pääkapaleessa. Kalibrointimittausten tulokset esitellään seuraavaksi.

*Mittaustietojen analysointi ja kertoimen laskeminen*-luvussa tehdyn tarkastelun perusteella hyväksytyt tulokset (kuva 17) on esitetty taulukossa 5. Tarkastellaan aluksi mittausten toistettavuutta sekä mittausaikoja taulukoiden 2-4 sekä kuvassa 14 esitettyjen hyväksytyjä sovituksia vastaavien kuvaajien avulla. Sen jälkeen käydään läpi kaikki kalibrointiyhdisteiksi testatut yhdisteet ja tulosten tulkinta.

**Taulukko 5:** Sovituksen kulmakertoimen tilastollisen merkittävyyden ( $p$ -arvo  $< 0,05$ ), sovituksen selityksen ( $R^2 > 0,7$ ) ja visuaalisen tarkastelun perusteella hyväksytyt kalibrointikertoimen arvot, missä Ac on asetoni, AcN on asetonitrili ja MA on malonihappo. Liuosarakeessa on liuotettava aine+liuotin ja  $\sigma$  on kalibrointiluvun keskihajonta

Kalibraattori	Liuos	KK $\pm\sigma$ [cm <sup>-3</sup> ]
teflon-M	MA+H <sub>2</sub> O	$1.01 \cdot 10^{14} \pm 9 \cdot 10^{12}$
lasi-M	MA+H <sub>2</sub> O	$4.47 \cdot 10^{14} \pm 4 \cdot 10^{14}$
lasi-M	MA+H <sub>2</sub> O	$2.37 \cdot 10^{13} \pm 7 \cdot 10^{11}$
T	MA+Ac	$1.84 \cdot 10^{12} \pm 10 \cdot 10^{10}$
kärsä	MA+H <sub>2</sub> O	$2.33 \cdot 10^{12} \pm 7 \cdot 10^{11}$
kärsä	RDX+AcN	$2.72 \cdot 10^{10} \pm 2 \cdot 10^9$
kärsä	RDX+AcN	$6.54 \cdot 10^{10} \pm 1 \cdot 10^{10}$

Kalibrointimittauksia tehtäessä toistettavuuden halutaan olevan mahdollisimman suuri, jotta mittauksista laskettavien kalibrointilukujen voidaan katsoa olevan luotettavia pitkien aikavälien yli. Mittausten toistettavuutta tutkittiin tekemällä useampia mittauksia samalla kalibrointiliuoksen konsentraatiolla ja injektoidulla määrällä. Näistä määritettiin näytevirtauksessa olevan kalibrointiyhdisteen konsentraatio, joka riippuu näytevirtauksen nopeudesta ja mittausajasta. Mittausten välillä on yleensä aina hieman eroja ja vain harvoin täsmälleen saman näytevirtauksen konsentraation omaavia mittauspisteitä esiintyy sovituksissa. Syynä tälle on pääasiassa hieman eripituiset mittausajat, jotka arvioidaan kunkin mittauksen kohdalla erikseen. Hyväksytyjen tulosten tapauksessa saman vahvuusilla ja suuruusilla annoksilla mittauspisteiden vaihtelu ei ole suurta, joten mittauspisteiden toistettavuus on hyvä.

Toistettavuutta voidaan tarkastella myös sovituksesta saatavan kalibrointiluvun arvon tapauksessa. Jos eri päivinä tehtyinä mittauksina saadaan suunnilleen samansuuruiset kalibrointiluvun arvot, voidaan toistettavuuden sanoa olevan hyvä. Kuten taulukosta 5 voidaan nähdä, kalibrointikertoimen arvo riippuu merkittävästi siitä, mitä kalibraattoria on käytetty. Myös samaa kalibraattoria käytettäessä arvo voi olla jopa kertaluokan suurempi kuin toisen mittauspäivän tietojen perusteella laskettu kalibrointikerroin. Tietyllä kalibraattorilla tehtyjä mittauksia vastaavia kalibrointikertoimen arvoja on kuitenkin hyvin vähän, joten toistettavuutta on vaikea arvioida.

Mittausaikojen vaikutus voidaan nähdä mittauspisteiden lukumääristä sekä kalibrointi- että validointimittauksissa (Taulukot 2-7, *n*-sarake). Malonihappomittauksista tyypillisesti alle kymmenen on onnistuneita mittauksia kun taas asetonilla tehdyissä validointimittauksissa sovituksessa käytettyjen mittauspisteiden lukumäärä on selkeästi yli kymmenen. Tämä johtuu osittain siitä, että validointimittauksissa käytettiin eri massaspektrometriä ja asetonia on helpompi mitata sen suuren haihtuvuutensa ansiosta, mutta mittauspisteiden lukumäärässä näkyy myös mittausaikojen vaikutus. Malonihapolla mittausajat ovat paljon suurempia kuin esimerkiksi asetonilla.

Kaikki hyväksytyt tulokset on saatu API1 massaspektrometrillä, ja suurin osa käyttäen malonihappoliuosta. Toisaalta juuri malonihappomittauksia on tehty eniten ja tulokset ovat vaihtelevimmat. Esimerkiksi RDX-mittauksia tehtiin tasan kahtena päivänä, ja molempien päivien kalibrointikertoimet on hyväksytty. Malonihapolle lasketut kalibrointikertoimen arvot ovat kaikki suurempia kuin Jokinen et al. (2012)  $\text{NO}_3^-$ -CI-API-ToF-massaspektrometrille kokeellisesti määrittelemä rikkihapon kalibrointikerroin. Koska rikkihappo on malonihapon tavoin heikosti haihtuva yhdiste, voidaan arvon ajatella kertovan ainakin malonihapolle laskettavan kalibrointikertoimen suuruusluokan. Tässä työssä saadut arvot ovat vähintään kaksi kertaluokkaa suuremmat kuin rikkihapolle laskettu kalibrointikerroin, mikä viittaa siihen, että malonihappoa havaitaan oletettua vähemmän laitteella.

Myös kalibraattorien kehitys näkyy hyväksytyjen kalibraatiokertoimien arvoissa. Pienin kalibrointikertoimen arvo saatiin T-kalibraattorilla, ja suurimmat M-kalibraattorilla. Harmillisesti kärsäkalibraattorilla saatiin vain yksi kalibrointikertoimen arvo tehdyistä malonihappomittauksista. Kertoimen arvo on samaa kokoluokkaa kuin hyväksytty T-kalibraattorilla

saatu malonihappomittausten pohjalta laskettu kalibrintikerroin. Toisaalta T-kalibraattorin tapauksessa kalibrintiliuksessa käytettiin liuottimenä veden sijaan asetonia. Tämän takia on vaikea sanoa, saatiinko kyseisen suuruinen kalibrintikertoimen arvo eri liuottimen käytön vai T-kalibraattorin ansiosta.

Mittausten pohjalta laskettuihin kalibrintikertoimen arvoihin vaikuttavat massaspektrometrin asetukset, jotka vaikuttavat mittalaitteen transmissioon. Eri mittalaitteilla saatujen kalibrintikertoimien arvot voivat poiketa toisistaan erisuuruisen transmissioon takia. Myös tietyllä laitteella tehdyissä mittauksissa asetukset ovat voineet olla erilaisia. API1 laitteen tapauksessa voidaan sanoa, että asetuksia ei oltu muutettu 25.10.-20.11.2017 tehtyjen mittausten aikana eikä kesän 2018 aikana. Toisin sanoen kesän 2018 arvoja voidaan vertailla toisiinsa, sillä laitteen asetukset ja siten transmissio ovat olleet samat mittausten yli. Sen sijaan loka-marraskuussa 2017 ja kesällä 2018 tehtyjen mittausten pohjalta laskettujen arvojen vertailussa on muistettava, että laitteen transmissio on voinut olla hyvin erilainen. Transmissioon vaikutusta ei kuitenkaan tarkastella tämän tarkemmin tässä työssä.

Taulukoissa 2-4 esiteltujen tulosten lisäksi mittauksia tehtiin malonihapon, sitruunahapon ja RDX:n lisäksi myös rikki-, meripihka- ja adipiinihapoilla sekä sorbitolilla (taulukko 1). Erityisesti sorbitolin tapauksessa mittausten toistettavuus oli erittäin huono. Sama injektioitu määrä tietyn vahvuista liuosta saattoi aluksi olla tuottamatta signaalia ollenkaan, mutta seuraava injektio saattoi aiheuttaa valtavän koko päivän kestävän signaalin. Tämän takia sorbitolin katsottiin olevan huono vaihtoehto kalibrintiyhdisteeksi, eikä sitä testattu sen enempää tätä työtä tehdessä. Sorbitolia voisi silti testata uudelleen käyttäen korkeampia haihdutuslämpötiloja, jolloin aineen haihtuminen olisi tehokkaampaa. Sorbitolia voisi kokeilla myös uudemmalla kalibraattorilla, sillä sorbitolille esitelty käytös oli varsin tyypillistä lähes kaikille KALIKKA-kalibraattorin kanssa tutkituille yhdisteille.

Rikkihappomittauksia tehtäessä havaittiin, että rikkihappo aiheuttaa paljon suuremman signaalin kuin vastaavan vahvuinen ja kokoinen annos muita testattuja yhdisteitä. Maloni-, meripihka- sekä adipiinihapoille tyypilliset kohtuullisen kestoisia signaaleja tuottavat liuoskonsentraatiot olivat  $10^{-5}$  ja  $10^{-4} \frac{gX}{g_{liuos}}$ , eikä esimerkiksi  $10^{-6} \frac{gX}{g_{liuos}}$  vahvuuisella liuoksella saatu tyypillisesti aikaisiksi signaalia. Rikkihapolla sen sijaan saatiin aikaisiksi varsin hyviä signaaleja  $10^{-6} \frac{gX}{g_{liuos}}$  vahvuuisella liuoksella. Mittausten ongelmana oli kuitenkin se, ettei rikkihappo tuottanut aina signaalia. Toisin kuin sorbitolia, rikkihappoa testattiin myös kärsäkalibraattorilla, mutta mittauksia ei pystytty käyttämään edes sovituksen tekemiseen. Syynä rikkihapon katoamiselle voi olla esimerkiksi voimakas klusteroitumisprosessi näytevirtauksessa olevan vesihöyryn kanssa, rikkihapon tiivistyminen kalibraattorin seinämiin, rikkihapon klusteroituminen itsensä kanssa tai rikkihapon hydratoituminen virtauksissa olevan kosteuden seurauksena. Rikkihappoa voisi kokeilla jatkossa liuotettuna johonkin muuhun kuin veteen, mutta sopivan liuottimen löytäminen voi olla hankalaa rikkihapon reaktiivisuuden takia.

Sitruunahapolla mittauksia tehtiin pääasiassa KALIKKA-kalibraattorilla, jolloin se ei tuottanut ollenkaan signaalia. Sitruunahappoa kokeiltiin myös kärsäkalibraattorilla siten, että kalibrintiliuksessa oli sekä maloni- että sitruunahappoa. Sitruunahappo tuotti kuitenkin

niin heikon signaalin, ettei sen avulla tehtyjen mittausten perusteella voida määrittää luotettavasti kalibrointikertoimen arvoa. Sitruunahappo saattaa hajota alhaisen hajoamislämpötilansa takia kalibraattorissa, joten sitä voisi testata matalammalla haihdutuslämpötilalla jatkossa. Liian matala haihdutuslämpötila johtaa kuitenkin liian pitkiin haihtumis- ja siten mittausaikoihin, minkä takia sitruunahappo ei ehkä sovi kalibrointiyhdisteeksi.

Meripihka- ja adipiinihappoja testattiin pääasiassa KALIKKA-kalibraattorilla, mutta myös teflon-M-kalibraattorilla tehtiin joitain mittauksia. KALIKKA-kalibraattorin tapauksessa tulokset olivat huonoja, mutta teflon-M-kalibraattorilla tehdyissä mittauksissa saatiin aikaisiksi toistettavia ja sopivan kestoisia signaaleja. Molempien yhdisteiden tapauksessa ongelmaksi nousi se, että kalibraattoriin injektoidaessa tyhjä näyte, eli pelkkää kalibrointiliuoksessa käytettyä liuotinta, saatiin silti aikaisiksi signaali. Tälle epäiltiin syyksi sitä, että liuotin huuhtelee kalibraattorin huokosiin jääneitä kalibrointiyhdistemolekyylejä mukanaan mitalaitteeseen. Tämän lisäksi välillä mittaukset tuottivat hyvin vaihtelevia signaaleja, eikä siis toistettavuus vastannut hyvän mittauspäivän toistettavuutta.

RDX-mittaukset tehtiin kärsäkalibraattorin toiminnan testaamiseksi. RDX-mittauksia oli tarkoitus verrata sille tyypillisesti saataviin kalibrointikertoimen arvoihin, mutta tässä lasketun kalibrointikertoimen sijaan RDX-mittausten perusteella lasketaan tavallisesti laitteen herkkyys. Herkkyys kertoisi kuinka suuren signaalin tietty massa räjähdettä tuottaa. Tähän laskettuja arvoja ei korjata, sillä korjaaminen vaatii liian suuren panoksen verrattuna korjaamisen merkitykseen tämän opinnäytetyön kannalta. RDX-mittauksista määritellyt kalibrointikertoimen arvot ovat kuitenkin selkeästi pienemmät kuin malonihapon avulla määritellyt ja ne vastaavat esimerkiksi Ehn et al. (2014) määrittelemiä arvoja. Tämä viittaa siihen, että RDX-mittausten aikana yhdistettä oli mitattu laitteella odotettu määrä, eikä sitä esimerkiksi ollut hajonnut kalibraattorissa, kuten luultavasti malonihapolle oli tapahtunut. Tulosten perusteella RDX käyttäytyy siis odotetusti ja olisi testatuista yhdisteistä sopivin kalibrointiyhdisteeksi. RDX on kuitenkin räjähdde, eikä esimerkiksi sen käsittely ole erityisen turvallista, minkä lisäksi se ei ole yleisesti helposti saatavilla.

Malonihappomittauksia tehtiin myös KALIKKA-kalibraattorilla, mutta ei ongelmitta. Ongelmien syynä voi olla malonihapon alhainen hajoamislämpötila, jonka takia tehokkaamman haihduttamisen takaamiseksi asetettu yli 200 °C lämpötila saattaa johtaa aineen hajoamiseen kalibraattorissa. Hyväksytyjä kalibrointikertoimen arvoja tarkasteltaessa kuitenkin huomataan, että malonihapolla määritellyn kalibrointikertoimen arvo pienenee jokaisella kehityskeleellä. Samalla on huomioitava se, että lämmittimen lämpötilaa kasvatettiin kalibraattorien kehittyessä. Tällöin malonihapon hajoaminen ei voi olla ainoa syy heikolle signaalille, sillä kalibrointikertoimien perusteella laite havaitsee sitä enemmän malonihappoa, mitä uudempaa ja siten kuumempaa kalibraattoria ollaan käytetty.

Joka tapauksessa malonihappotulokset olivat lupaavimmat, joten malonihappoa päädyttiin käyttämään pääasiallisena yhdisteenä tässä opinnäytetyössä. Malonihapon käytön perusteena on myös se, että  $\text{NO}_3^-$ -CI-APi-ToF-massaspektrometrin tiedetään havaitsevan sitä myös ilmakehästä. Koska malonihappoa tutkittiin eniten tässä työssä, hyväksytyt kalibrointiker-

toimen arvot ovat käytännössä suurimmalta osin juuri malonihappomittauksista. Hyväksytyjen ja hylättyjen tulosten suhteen perusteella voidaan kuitenkin sanoa, että malonihappo ei ole optimaalinen kalibrintiyhdiste. Kymmenistä mittauspäivistä huolimatta kalibrintikertoimen arvo saatiin määriteltä vain viidelle mittauspäivälle. Kalibrintiyhdisteen käytön kannalta olisi oleellista, että se toimii luotettavasti kalibroinnissa, eikä malonihappo tässä opinnäytetyössä tehtyjen mittausten perusteella sitä tee. Kattaviin mittauksiin perustuen jatkossa voisi mieluummin testata muita yhdisteitä malonihapon sijaan.

## 4.2 Kalibraattorien kehitysprosessi

Ennen tätä tutkielmaa KALIKKA-kalibraattoria oli lyhyesti testattu huonoin tuloksin. Myös tässä työssä KALIKKA-kalibraattoria testattaessa esiin nousi useampi ongelma. Mittausajat olivat hyvin pitkiä alunperin suunnitelluilla kalibrintivirtausnopeuksilla ( $Q \leq 0,5 \text{ lpm}$ ), ja välillä kalibrintiliuos vaikutti katoavan kokonaan kalibrintilaitteistosta. Tämän lisäksi saman suuruinen annos kalibrintiyhdistettä saattoi aluksi tuottaa mitättömän signaalin, mutta toisella kerralla se aiheutti valtavan, koko loppupäivän kestävä signaalin. Signaalin katoamisen syyksi epäiltiin sitä, että kalibrintiyhdiste haihtuu mutta tiivistyy uudelleen syvälle kalibraattorissa oleviin huokosiin, eikä enää poistu sieltä. Tätä hypoteesia tuki se, että välillä staattisen sähkönsä takia pisara saattoi pomputa suodattimelta suodatinta paikoillaan pitävän osan reunaan, minkä seurauksena mitattu signaalikin oli joko paljon tavallista pienempi tai sitä ei ollut ollenkaan. Suodatinta paikoillaan pitävä osan uskottiin olevan erityisen huokoinen sen valmistustavan takia: osa oli tehty teflonpalasta, jonka läpi oli porattu sen käytölle oleellinen aukko sekä kierteet.

Ongelmallisten mittausten takia KALIKKA-kalibraattoria päätettiin kehittää vaihtamalla teflon-T-pala suoraan putkeen, jonka voi vaihtaa helposti mahdollistaen eri materiaalien testaamisen. M-kalibraattorissa oli kuitenkin ongelmallista se, että kalibraattori piti avata jokaisella mittauskerralla, jolloin huoneilmaa imettiin mittalaitteistoon kalibrintivirtauksen suuruudella nopeudella. Huoneilmasta tullut kontaminaatio aiheutti jopa näkyvän signaalin, joka vastasi heikoimmalla kalibrintiliuksella ja pienimmällä annoksella tehdyn kalibrintimittauksen signaalia. Tämän lisäksi kalibrintimittauksen tekeminen oli haastavaa, sillä nyt lämmittimen irrottaminen oli tehtävä erityisen varovaisesti, jotta se ei irronnut paikaltaan väärällä hetkellä.

M-kalibraattori tuotti parempia tuloksia kuin KALIKKA-kalibraattori, mutta  $\text{NO}_3^-$ -CI-APi-ToF-massaspektrometrille lasketut kalibrintikertoimen arvot olivat kuitenkin hyvin suuria verrattuna esimerkiksi Ehn et al. (2014) määrittelemään kalibrintikertoimen arvojen väliin. Kalibraattorin vaikeakäyttöisyyden sekä liian korkeiden kalibrintikertoimien takia tehtiin T-kalibraattori, joka on selkeästi M-kalibraattoria helppokäyttöisempi. Parempia tuloksia pyrittiin saamaan tehokkaamman haihduttamisen avulla. Haihdutusta parannettiin käyttämällä haihdutuspintana metallia, jonka lämmönjohtavuus on paljon esimerkiksi teflonia suurempi. Kuuma metalli siirtää lämpöä kalibrintiliukseen teflonia paremmin, jolloin liuos lämpenee



nopeammin.

T-kalibraattorin ongelmana oli sen pituus. Halkaisijaltaan 6 mm:stä metallista t-palaa voitiin käyttää vain, jos kalibraattoriin lisättiin paljon metallisia liittimiä. Tämä toi esiin kaksi ongelmaa: ensinnäkin, kalibraattorista tuli käytön kannalta hankalan pitkä. Toiseksi, pituuden ja metallin lämmönjohtavuuden takia kalibraatiovirtaus pääsi kylmenemään, mikä johti todennäköisesti kalibrointiyhdisteen kondensoitumiseen höyrystymisen jälkeen. Kalibraattorin pituus lisää myös seinäpinta-alaa, jolle kalibrointiyhdiste voi tiivistyä ja näin saa aikaan laskettua konsentraatiota pienemmän signaalin eli kasvattaa kalibrointikertoimen arvoa. Kylmenemisen vaikutusta pyrittiin pienentämään käärimällä kalibraattori lämpöeristävään nauhaan.

Kärsäkalibraattoria testattiin viimeisimpänä, ja sen kanssa ongelmallista oli se, että massaspektrometrin tuli olla juuri oikeassa asennossa, jotta kalibraattoria voitiin käyttää. Käytön mahdollistamiseksi kalibrointilaitteistoon lisättiin L-pala, jonka lisääminen kasvattaa kalibrointiyhdisteen kulkemaa matkaa ennen kuin se saavuttaa mittalaitteen, minkä lisäksi käännös on jyrkkä aiheuttaen mahdollisesti turbulenssia näytevirtaukseen. Tämän seurauksena todennäköisesti kalibrointiyhdistettä tiivistyi laitteiston seinämiin vaikuttaen jälleen kalibrointilukuun.

### 4.3 Virheiden arviointi

Kalibrointiliuoksia ja -mittauksia tehtäessä virhelähteitä oli monia, ja niistä osa on kvantifioitavia ja osa ei. Kvantioitavia virhelähteitä olivat kalibrointiliuoksien valmistuksessa käytettyjen mittavälineiden tarkkuudet. Esimerkiksi kiinteiden aineiden punnituksessa käytetyn vaa'an tarkkuus oli  $\pm 0,01\text{ g}$ , mutta vaa'an lukeman huomattiin vaihtelevan välillä  $\pm 0,05\text{ g}$  johtuen luultavasti vaa'an alustan epävakauksesta. Pipettien ja mittapullojen tarkkuudet riippuivat käytettyjen välineiden koosta, mutta niidenkin tapauksessa käyttäjien kokemattomuuden takia mittausvirheen voisi ajatella olevan vähintään kaksikertainen verrattuna välineessä ilmoitettuun tarkkuusväliin. Myös kalibrointimittauksia tehtäessä esimerkiksi virtausnopeuksien vaihteluväli, sekä käytetyn ruiskun tilavuuden tarkkuus ovat kvantioitavia virhelähteitä.

Suurin osa virhelähteistä on kuitenkin sellaisia, joiden suuruutta on vaikea määrittää. Liuottimen haihtumisen seurauksena kalibrointiliuosten konsentraatio kasvaa erityisesti hyvin haihtuvilla liuottimilla, kuten asetonilla. Haihtuvuutta lisää laboratorion lämpötila, joka oli tyypillisesti  $25^{\circ}\text{C}$  ja  $30^{\circ}\text{C}$  välillä. Myös kalibrointiliuosten vanhentuminen eli liuosten säilytyksen aikana tapahtuvan kalibrointiyhdisteen hajoamisen seurauksena muuttuva konsentraatio aiheuttaa virhettä. Liuosten vanhenemisesta aiheutuvaa virhettä pyrittiin minimoimaan valmistamalla uudet kalibrointiliuokset noin kuukauden välein. Tällä tavalla myös esimerkiksi käytetyn ruiskun kautta kalibrointiliuoksiin päätyvien kontaminaatioiden vaikutusta pyrittiin pienentämään.

Mittausten aikana esimerkiksi muuttuvat virtausnopeudet aiheuttivat virhettä, jota on vai-

kea arvioida. Virtausnopeuksia ei voitu jatkuvasti tarkkailla virtausmittareiden vähyiden vuoksi, joten vaihteluväli mittausten aikana on voinut olla hyvin suuri. Esimerkiksi paineilmalinjan paine saattoi vaihdella merkittävästi päivän aikana riippuen siitä, käyttikö joku muu toisessa laboratoriossa paineilmaa samanaikaisesti. Tämän seurauksena esimerkiksi näytevirtauksen suuruus on voinut vaihdella paljon. Käyttäjämääristä riippuvan paineenmuutoksen aiheuttamien virtausnopeuksien muutoksien vaikutusta pyrittiin minimoimaan käyttämällä virtausmittareita mahdollisimman usein. Myöhempien mittausten aikana kalibrointimittauksia varten oli käytössä yksi virtausmittari, joka voitiin kytkeä kiinteästi kantovirtausputkeen. Tällä tavalla voitiin tarkkailla kantovirtauksen suuruutta ja varmistaa, että ainakin se pysyy tasaisena.

Myös epätasalaatuisesti tehdyt injektiot aiheuttivat merkittäviä virheitä mittauksiin. Koska tutkimuksia tehtäessä käytössä oli 10  $\mu\text{l}$  ruisku, jonka avulla mitattiin pienimmillään 2  $\mu\text{l}$  annoksia kalibraattoriin, oli liuosta mitattaessa ruiskun asennolla merkitystä. Ruiskun asennosta riippuen oli mahdollista mitata jopa 0,4  $\mu\text{l}$  vähemmän tai enemmän liuosta, mikä aiheuttaa merkittävän virheen pienimpiä tilavuuksia mitattaessa. Erityisen ongelmalliseksi tämän teki se, että ruiskun asento ei ollut joka mittauksella sama, jolloin virheen arvo vaihteli satunnaisesti mittauksesta toiseen. Epätasalaatuisten mittausten vaikutuksen minimoimiseksi päätettiin mittausmenettelytavoista, joiden perusteella pyrittiin aina toimimaan. Tällä tavalla ruiskun asennon aiheuttama virhe olisi samansuuruinen jokaisella mittauksella.

Mittaustietojen käsittelyn aikana huomattiin, että vanhimmalla laitteella tehtyjen mittausten alkukäsittelyssä oli pakko käyttää minuutin aikakeskiarvoistusta. Pienemmillä keskiarvoistuksilla signaali oli hyvin kohinaista ja alkukäsittelyvaiheita oli vaikea tehdä kunnolla tämän takia. Jotta eri laitteilla tehtävät mittaukset olisivat mahdollisimman vertailukelpoisia, otettiin minuutin aikakeskiarvoistus käyttöön kaikkien laitteiden kohdalla, vaikka laitteen tuottamia mittaustietoja olisi voinut aikakeskiarvoistaa lyhyemmällä aikavälillä. Lyhyempää aikakeskiarvoistusta käyttämällä saataisiin paremmin huomioitua signaalin äkilliset muutokset. Suurimmalla osasta tutkituista aineista yksittäisten mittausten ajalliset kestot olivat kuitenkin niin pitkiä, että minuutin keskiarvoistuksella signaalin käytös saatiin hyvin kuvattua.

Alkukäsittelyvaiheessa signaalien laskemista varten voidaan tehdä korkean resoluution tarkastelua ja etsiä juuri kalibrointiyhdisteen  $\frac{m}{q}$ -arvoa vastaavat signaalit. Tämä kuitenkin vie aikaa ja vaatii muun muassa tarkan massakalibroinnin. Kalibrointitarkoitukseen näin tarkkaa tarkastelua ei tehty, sillä kokonaismassoihin summattujen kokonaissignaalien tuottama tarkkuus todettiin sopivaksi. Korkean resoluution erottelua ei tarvinnut tehdä, sillä kalibrointimittauksissa käytettiin puhdistettuja tai suodatettuja virtauksia, joten signaalia vääristäviä lähes saman  $\frac{m}{q}$ -arvon omaavia yhdisteitä ei esiintynyt virtauksissa. Toisaalta huoneilmasa esiintyvistä kalibrointiyhdisteenä käytetystä yhdisteestä aiheutuvat kontaminaatiot olivat merkittäviä M-kalibraattoria käytettäessä.

Virhelähteistä merkittävimmät ovat todennäköisimmin ne, joiden suuruutta on vaikea määrittää. Joka tapauksessa virhelähteiden aiheuttama virhe on kuitenkin nopeiden arvioiden mukaan merkityksettömän pieni verrattuna mittausten heikosta toistettavuudesta seuraa-

vaan virheeseen, jota käydään läpi myöhemmin.

## 4.4 Mittausten aikana esiintyneet ongelmat

Varaaja-ionin sekä kalibrointiyhdisteen signaalien intensiteettien muuttuminen mittausten aikana mittauksiin liittymättämistä syistä oli melko suuri ongelma mittauksia tehtäessä. Eri-tyisesti nitraattitason muuttumista tapahtui yleisesti, ja se vaikuttaa suoraan mittausten perusteella laskettuihin kalibrointilukuihin. Signaalin tasojen muuttumisen lisäksi myös signaalin olemattomuus oli merkittävä ongelma esimerkiksi KALIKKA-kalibraattorilla. Myös kalibrointiyhdisteen signaalin pitkäkestoisuus oli ongelma, joka johti välillä mittausten keskeyttämiseen ja käytetyn kalibraattorin pesemiseen. Olemattoman tai liian pitkäkestoisen signaalin aiheuttaneet mittaukset yleensä hylättiin, mutta mittauksia, joissa signaalitaso muuttuu, ei hylätty suoraan, vaan ne käsiteltiin muiden mittausten tapaan. Tämä vaikuttaa määritellyn kalibrointiluvun tarkkuuteen kasvattaen kalibrointiluvun keskihajontaa.

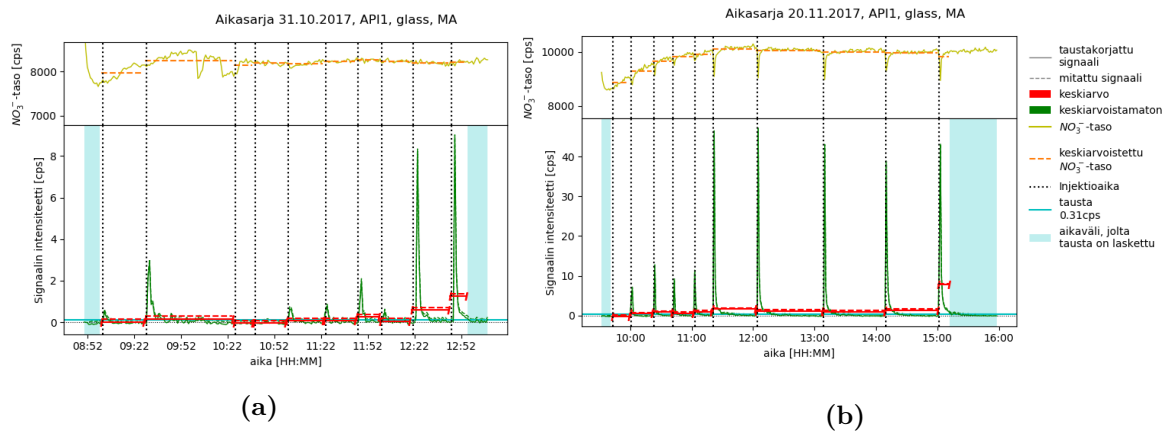
Mittausten aikana nitraattitaso saattoi muuttua erinäisistä syistä. Esimerkiksi viikonlopun jälkeen maanantaiaamusta tehtyjen mittausten aikana nitraattitaso saattoi nousta merkittävästi usean tunnin ajan kunnes se saavutti vakiotason, kuten kuvaajasta 15b voidaan nähdä. Syynä tälle on hyvin luultavasti se, että massaspektrometri oli laitettu lepotilaan viikonlopunsi: kaikki virtaukset oli sammutettu ja ionilähteen jännitteet sekä röntgenlähde oli kytketty pois päältä. Virtausten sammuttamisen seurauksena typpihappoa ei enää lisätty systeemiin, jolloin laitteiston seinämiin vähitellen kertynyt typpihappo haihtui laitteistosta viikonlopun aikana. Käynnistettäessä laitteisto uudestaan viikonlopun jälkeen typpihappo kondensoitui aluksi laitteiston seinämiin, kunnes seinämiin kondensoituminen ja niiltä haihtuminen olivat tasapainossa. Vasta tasapainon saavutettuaan typpihappopitoisuus ionilähteessä saavuttaa vakioarvon, jolloin myös nitraatti-ionien määrä saavuttaa halutun tason.

Välillä nitraattitaso saattoi vaihdella äkillisesti tuntemattomasta syystä (kuvaaja 15a). Syyksi voisi spekuloida sitä, että typpihappovirtauksessa tapahtuvat nopeuden muutokset ovat aiheuttaneet paineen muutoksia typpihapposäiliöön ja sen putkistoon. Tämän seurauksena typpihappoa on voinut esimerkiksi kondensoitua putkiin tavallista enemmän tukkien ohuen putken, jolloin typpihappovirtaus häiriintyy. Myös laboratorion mahdolliset lämpötilavaihtelut voivat vaikuttaa typpihapon määrään suojavirtauksessa.

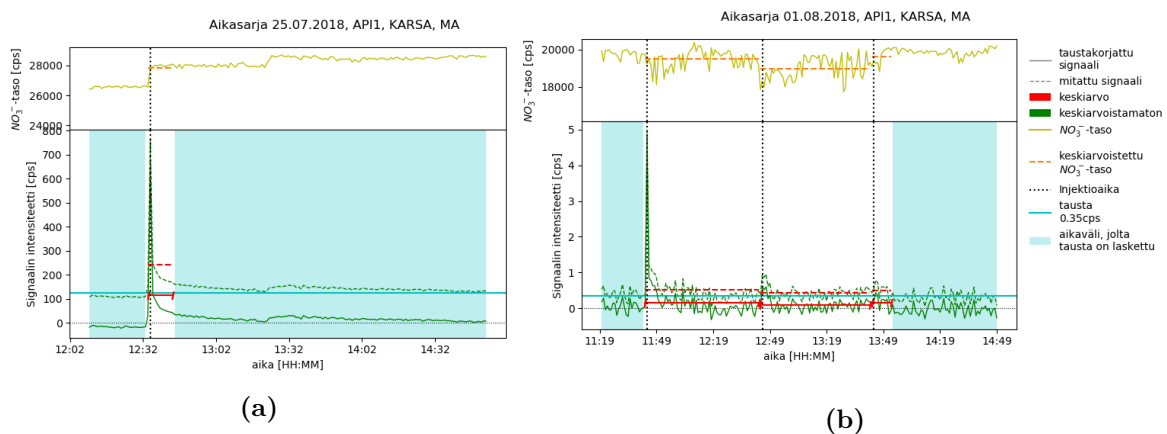
Nitraattitason muutosten lisäksi myös näennäisesti kaikkien signaalien tasot saattoivat muuttua äkisti. Kuvaajasta 16a voidaan nähdä sekä nitraattitason että kalibrointiyhdisteen signaalin intensiteetin samanaikainen muutos. Todennäköisesti tälle on syynä näytevirtauksen nopeuden muutos, joka voi johtua esimerkiksi kantovirtausputken tukkeutumisesta putken-suulle tulleen fyysisen esteen takia.

Nitraattitason tulisi olla mahdollisimman tasainen, mutta joskus nitraattisignaalin kohinaisuus oli hyvin suurta, kuten kuvaajasta 16b voidaan nähdä. Kohinaisuus voisi johtua esimerkiksi näytevirtauksen muuttumisesta, mutta muutoksen tulisi olla hyvin nopeaa, eikä mitään

selkeää syytä nopealle vaihtelulle löytynyt.



**Kuva 15:** Aikasarja signaalin intensiteetistä ja nitraattitasosta mitattaessa API1-massaspektrometrillä malonihappo-vesiliuoksella käyttäen lasi-M-kalibraattoria. **a)** 31.10.2017 tehdyissä mittauksissa aikavälillä 08:52-10:30 nitraattitaso vaihtelee satunnaisesti tuntemattomasta syystä. **b)** 20.11.2017 tehdyissä mittauksissa nitraattitaso nousee tasaisesti aikavälillä 09:30-11:30. Syynä todennäköisesti se, että laitteisto on ollut lepotilassa viikonlopun yli.



**Kuva 16:** Aikasarja signaalin intensiteetistä ja nitraattitasosta API1-massaspektrometrillä malonihappomittauksia tehtäessä käyttäen kärsäkalibraattoria. **a)** Nitraattitaso vaihtelee askeleittain, ja ainakin ajanhetkellä 13:30 sekä nitraattitaso että signaalin intensiteetti muuttuvat samanaikaisesti. Kello 12:33 tapahtuvan nitraattitason nousun kanssa ei voida varmasti sanoa tapahtuvan myös intensiteetin muutosta. **b)** Nitraattitasolla on suuri vaihteluväli erityisesti aikavälillä 11:45-13:50.

## 4.5 Kalibraattorien validointi PTR-ToF ja Vocus-PTR mitausten avulla

Kalibraattorien toimintaa päätettiin testata haihtuvia yhdisteitä havaitsevan PTR-ToF- sekä myös heikommin haihtuvia yhdisteitä havaitsevan Vocus-PTR-massaspektrometrien avulla. Mittausten tarkoituksena on validoida pisaranhaidutusmenetelmän toimivuus kalibroinneissa, tässä työssä testattujen kalibraattoreiden toiminta sekä mittaustietojen analysointime-

netelmät. Validointiyhdisteiksi valittiin PTR-ToF-massaspektrometrille asetoni, jota käytetään tyypillisesti yhtenä kalibrointiyhdisteenä PTR-ToF-massaspektrometriä kalibroinnissa. Vocus-PTR-massaspektrometrillä mitattiin asetonin lisäksi malonihappoa, jotta mittauksista voitaisiin nähdä miten yhdisteen haihtuvuus vaikuttaa kalibraattorin toimintaan.

Kaikkien validointimittausten perusteella tehtyjen sovitusten tulokset on esitetty taulukoissa 6 ja 7. Taulukoista voidaan nähdä, että laitteiden herkkyyden arvoiksi voidaan hyväksyä kaikki asetonimittauksista saadut lukuarvot. Vocus-PTR-massaspektrometrin tapauksessa myös yksi malonihapolle laskettu herkkyys täyttää hyväksymiskriteerit, eli sen p-arvo on pienempi kuin  $p_{raja} = 0,05$  ja sen selitysaste on hyvin lähellä ykköstä (taulukossa 7 kolmen desimaalin tarkkuudella 1,000). Herkkyys on kuitenkin laskettu vain kolmen mittauspisteen pohjalta, ja kun heti seuraavana päivänä tehtyjä mittauksia tarkastelee, huomataan, että malonihapolle ei ole saatu herkkyyden arvoa, vaikka mittauspisteitä on saatu selkeästi enemmän. Tämän perusteella myös ainoa hyväksymiskriteerit täyttävä malonihapolle laskettu herkkyys arvo hylätään.

**Taulukko 6:** Taulukko PTR-ToF-massaspektrometrillä tehdyistä kalibrointimittauksista, missä Ac on asetoni. Liuossarakkeessa on liuotettava aine+liuotin,  $\sigma$  on kalibrointiluvun keskihajonta, n on mittauspisteiden lukumäärä, p-arvo kertoo sovituksen kulmakertoimen p-arvon ja  $R^2$  sovituksen selitysasteen

Mittauspäivä	Kalibraattori	Liuos	$h \pm \sigma \left[ \frac{ncps}{ppb} \right]$	n	p-arvo	$R^2$
10.01.2018	teflon-M	Ac+H <sub>2</sub> O	$5.14 \cdot 10^2 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	10	$2.86 \cdot 10^{-6}$	0.94
17.01.2018	teflon-M	Ac+H <sub>2</sub> O	$2.51 \cdot 10^2 \pm 9 \cdot 10^{-4}$	11	$3.31 \cdot 10^{-4}$	0.78

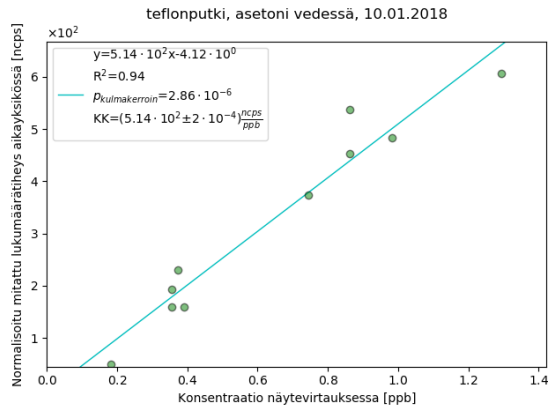
**Taulukko 7:** Taulukko VOCUS-PTR-massaspektrometrillä tehdyistä kalibrointimittauksista, missä Ac on aseton ja MA on malonihappo. Liuossarakkeessa on liuotettava aine+liuotin,  $\sigma$  on kalibrointiluvun keskihajonta, n on mittauspisteiden lukumäärä, p-arvo kertoo sovituksen kulmakertoimen p-arvon ja  $R^2$  sovituksen selitysasteen

Mittauspäivä	Kalibraattori	Liuos	$h \pm \sigma \left[ \frac{ncps}{ppb} \right]$	n	p-arvo	$R^2$
24.05.2018	T	Ac+H <sub>2</sub> O	$1.54 \cdot 10^5 \pm 4 \cdot 10^{-7}$	15	$5.80 \cdot 10^{-10}$	0.95
25.05.2018	T	Ac+H <sub>2</sub> O	$1.22 \cdot 10^5 \pm 3 \cdot 10^{-7}$	20	$1.23 \cdot 10^{-16}$	0.98
28.05.2018	T	Ac+H <sub>2</sub> O	$2.01 \cdot 10^5 \pm 3 \cdot 10^{-7}$	15	$4.63 \cdot 10^{-10}$	0.95
29.05.2018	T	MA+H <sub>2</sub> O	$3.70 \cdot 10^4 \pm 2 \cdot 10^{-7}$	3	$4.61 \cdot 10^{-3}$	1.000
30.05.2018	T	MA+H <sub>2</sub> O	$7.83 \cdot 10^3 \pm 8 \cdot 10^{-5}$	6	0.625	0.07
31.05.2018	T	MA+H <sub>2</sub> O	$2.05 \cdot 10^3 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	8	0.371	0.13

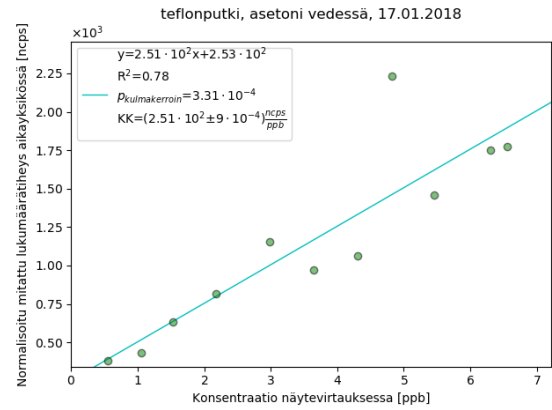
Hyväksytyt herkkyysarvoja vastaavat suoransovituskuvaajat on esitelty kuvassa 17. Kuten kuvaajista voi nähdä, kaikki tulokset ovat erittäin hyviä ja siten mittaustiedoista laskettuja herkkyyden arvoja voidaan käyttää luotettavasti. Sekä PTR-ToF- että Vocus-PTR-massaspektrometrille saadut herkkyyden arvot vastaavat standardikaasujen kanssa määritettyjä arvoja: PTR-ToF-massaspektrometrille on saatu  $h \approx 3 \cdot 10^2 \frac{ncps}{ppb}$  (Yuan et al., 2016) ja Vocus-PTR-massaspektrometrille  $h \approx 2 \cdot 10^4 \frac{ncps}{ppb}$ . Vocus-PTR-massaspektrometrille saadut arvot ovat itse asiassa yhtä kertaluokkaa suurempia, mikä tarkoittaa sitä, että kalibroinnin perusteella validoinnissa käytetty Vocus-PTR-massaspektrometri on kymmenen kertaa her-

kempi havaitsemaan asetonia kuin PTR-ToF-massaspektrometri. Lukuarvojen yhtenevyyden perusteella voidaan sanoa, että kalibraattorit toimivat odotetusti, ja käytetyllä analyysimenetelmällä saadaan luotettavia tuloksia.

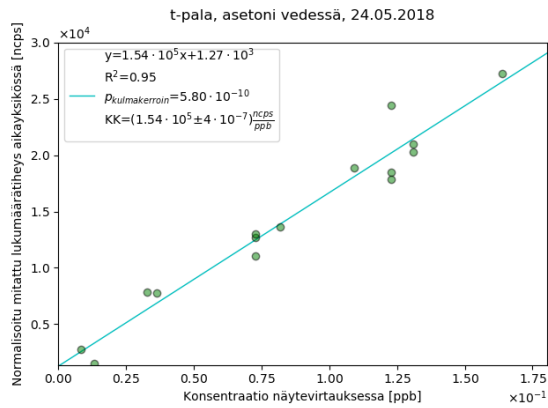
Tämän lisäksi tuloksista huomataan, että laitteen herkkyys voi muuttua merkittävästi mittauspäivästä toiseen: mittauspäivänä 10.1.2018 PTR-ToF-massaspektrometrin herkkyys on kaksinkertainen verrattuna mittauspäivän 17.1.2018 herkkyyteen (kuvaajat 17a ja 17b). Syy tälle voi olla esimerkiksi kalibrointiliuoksen vanhentuminen, sillä kalibrointiyhdisteenä käytettiin herkästi haihtuvaa asetonia. Tämän perusteella kalibrointilukujen laskeminen yhden mittauspäivän aikana kerätyistä mittaustiedoista on perusteltua.



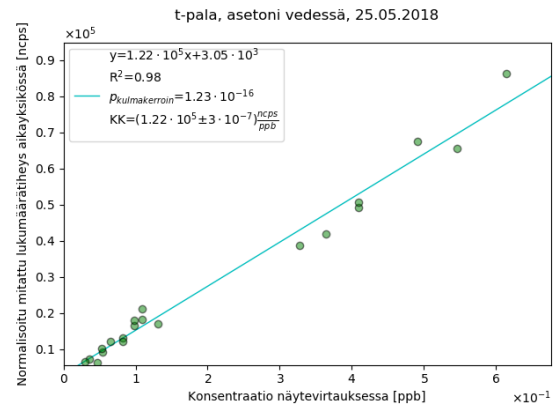
(a) PTR-ToF-massaspektrometrillä 10.1.2018 tehdyt validointimittaukset.



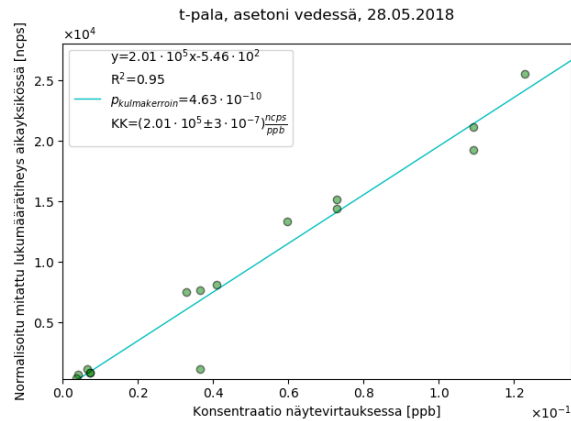
(b) PTR-ToF-massaspektrometrillä 17.1.2018 tehdyt validointimittaukset.



(c) Vocus-PTR:llä 24.05.2018 tehdyt validointimittaukset.



(d) Vocus-PTR:llä 25.05.2018 tehdyt validointimittaukset.



(e) Vocus-PTR:llä 28.05.2018 tehdyt validointimittaukset.

**Kuva 17:** Hyväksyttyjä validointimittauksista laskettuja herkkyysarvoja vastaavat suoran sovituskuvaajat.

## 5. Johtopäätökset

Nitraatin avulla kemiallisesti ionisoivan ilmakehänpaineliitännäisen lentoaikamassaspektrometrin eli  $NO_3^-$ -CI-API-ToF-massaspektrometrin avulla tutkitaan erittäin hapettuneita orgaanisia molekyylejä (HOM). Mittalaitteen kalibroimiseksi näiden yhdisteiden mittaamiseksi testattiin ja kehitettiin pisananhaihdutusmenetelmään perustuvia kalibraattoreita, sekä tutkittiin, mitkä yhdisteet voisivat sopia kalibrointiyhdisteiksi. Kalibrointiyhdisteen tulee muistuttaa ominaisuuksiltaan HOM-yhdisteryhmän yhdisteitä, eli sen tulee olla erittäin heikosti haihtuva, mieluusti hyvin hapettunut orgaaninen yhdiste, minkä lisäksi sen tulee olla helposti saatavilla ja sen fysikaalisten ominaisuuksien on oltava sopivat, jotta siitä voidaan tehdä kalibrointiliuokset ja sitä voidaan käyttää korkeita lämpötiloja hyödyntävillä kalibraattoreilla.

Kalibraation tarkoituksena on laskea laitteelle kalibrointiluku, joka riippuu mittalaitteella tarkasteltavista yhdisteistä. Kalibrointilukuja ovat mittalaitteen herkkyys, kalibrointikerroin sekä havaitsemisraja, joista viimeistä ei laskettu tässä tutkielmassa millekään tutkitulle mittalaitteelle.

Kalibraattoreita ja kalibrointiyhdisteitä tutkittiin yhteensä viidellä eri massaspektrometrillä, joista kolme olivat  $NO_3^-$ -CI-API-ToF-massaspektrometrejä, yksi oli PTR-ToF- ja yksi Vocus-PTR-massaspektrometri. PTR-ToF- ja Vocus-PTR-massaspektrometrit varaavat neutraalit kaasufaasin molekyylit hydroniumionien  $H_3O^+$  avulla protoninsiirtoreaktioilla.  $NO_3^-$ -CI-API-ToF-massaspektrometrejä käytettiin kalibrointimittausten tekemiseen, kun taas PTR-ToF- ja Vocus-PTR-massaspektrometrejä käytettiin kalibraattoreiden toiminnan validoimiseen.

Pisananhaihdutusmenetelmää hyödyntävät kalibraattorit koostuvat haihdutuspinnasta sekä lämmittimestä. Tämän lisäksi tarvitaan kalibrointiliuos, josta kalibrointiyhdiste saadaan kaasufaasiin haihduttamalla. Lämmittimen tarkoituksena on tehostaa kalibrointiliuoksen haihtumisprosessia, jolloin etenkin heikosti haihtuvien kalibrointiyhdisteiden tapauksessa haihtumisaajat ja siten mittausajat ovat kohtuullisia. Tällöin useita kalibrointimittauksia sisältävä kalibroimisprosessi saadaan tehtyä mahdollisimman nopeasti, jolloin itse mittauksille jää mahdollisimman paljon aikaa.

Tutkitut kalibraattorit olivat KALIKKA-, M- ja T-kalibraattorit, jotka olivat kukin kehitysaskel edellisestä. Näiden kalibraattorien lisäksi testattiin kaupallisesti suunniteltua kär-



säkalibraattoria. Ensimmäisenä testattu KALIKKA-kalibraattori tuotti suuria ongelmia, eikä mitään sillä tehtyjä mittauksia voitu käyttää kalibrintilukujen laskemiseen. KALIKKA-kalibraattorin kanssa esiin tulleiden ongelmien syitä haluttiin tutkia, joten otettiin käyttöön M-kalibraattori, jonka rakenteen ansiosta oli helppo testata eri materiaaleista tehtyjen pintojen vaikutusta kalibrintimittauksiin. Haihdutuspintoina testattiin potentiaalisesti huokoista teflonia, sekä vähemmän huokoista kvartsilasia. M-kalibraattoria oli kuitenkin hankala käyttää, sillä se piti avata jokaisella mittauksella. M-kalibraattorilla tehtyjen mittausten perusteella haluttiin myös lyhentää haihtumisaikoja, eli tehostaa haihtumisprosessia. Hankalakäyttöisyyden korjaamiseksi seuraavaksi käyttöön otettu T-kalibraattori oli suunniteltu sellaiseksi, ettei sitä tarvitse avata mittausten aikana ollenkaan. Mittaukset tehdään itsensä sulkevan septa-tulpan läpi injektioimalla, ja haihtumispintana käytettiin metallisen T-palan sisäpintaa. Metallisen haihtumispinnan käyttäminen tehostaa haihtumisprosessia verrattuna lasi- ja teflonpintoihin, sillä käytetyn metallin lämmönjohtavuus on lasin ja teflonin lämmönjohtavuutta suurempi.

Myös kompaktia, räjähdelainemittausten kalibrintiin suunniteltua kärsäkalibraattoria testattiin. Sen haihdutusteho on parempi kuin aiemmin mainittujen kalibraattorien, mutta sen käyttämiseksi kalibrintilaitteistoon oli lisättävä L-pala, jonka avulla kalibraattori saatiin pidettyä oikeassa asennossa, jotta sitä voitiin ylipäättään käyttää. L-palan lisääminen saattoi kumota hienostuneen virtausprofiilin vaikutuksen, sillä se pakotti virtauksen kääntymään aiheuttaen varmasti turbulenssia näytevirtaukseen. Tämän lisäksi mittausten aikana esiintyneiden ongelmien takia vain muutamista kärsäkalibraattorilla tehdyistä mittauspäivistä saatiin laskettua lopulta kalibrintiluku. Ongelmat liittyivät todennäköisesti käytettyihin yhdisteisiin, sillä käytettäessä räjähdelainetta kalibroinnissa ongelmat eivät olleet yhtä merkittäviä, ja molempien mittauspäivien tapauksessa saatiin laskettua kalibrintiluku.

Kalibrintiyhdisteiksi tutkittiin maloni-, meripihka-, adipiini-, sitruuna- ja rikkihappoa sekä sorbitolia. Näiden lisäksi myös heksogeeniä eli RDX:ää ja asetonia käytettiin kalibrintiyhdisteinä validointimittauksissa. Kalibrintimittauksia tehtiin eniten malonihapolla ensimmäisten mittausten tuottamien lupaavien tulosten takia.

Malonihappomittauksia tehtiin kaikista eniten, mutta mittausten aikana esiintyi erilaisia ongelmia. Suurin vaikeus malonihapon kanssa on kuitenkin se, että lukemattomista mittauksista ja mittauspäivistä huolimatta vain neljän päivän mittausten pohjalta kyettiin laskemaan kalibrintiluvun arvo tilastollisesti merkittävästi. Tässä työssä tehtyjen kattavien mittausten perusteella malonihappo soveltuu huonosti kalibrintiyhdisteeksi. Perimmäinen syy tälle jäi kuitenkin epäselväksi.

Saaduista tuloksista RDX-mittauksista lasketut kalibrintikertoimen arvot ovat ainoat, jotka ovat Ehn et al. (2014) määrittelemällä välillä. Toisin sanoen mittalaitteen tuottama signaali RDX-mittauksia tehtäessä vastaa aikaisemmin tehtyjä tutkimuksia, mikä indikoi sitä, että RDX:n tapauksessa ainetta ei esimerkiksi hajoa kalibraattorissa, toisin kuin esimerkiksi malonihapon tapauksessa on voinut käydä. Kalibrintiyhdisteeksi RDX ei kuitenkaan ole ihan teellinen, sillä se on räjähdelainee, eikä siksi muun muassa ole helposti saatavilla saati helppoa

käsitellä.

Meripihka- ja adipiinihappo-mittauksia tehtiin vain vähän KALIKKA- ja M-kalibraattoreilla, vaikka niiden tulokset olivat lupaavia. Meripihka- ja adipiinihappojen tapauksessa tyhjä t mittaukset tuottivat merkittäviä signaaleja, ja mittauksissa oli toistettavuusongelmia. Näiden syiden takia meripihka- ja adipiinihappoja ei testattu sen tarkemmin. Niitä voisi kuitenkin testata uudemmilla kalibraattoreilla, sillä aiemmin mainitut ongelmat ovat voineet aiheutua ainakin osittain käytetyistä kalibraattoreista.

Sitruunahappomittauksia tehtäessä KALIKKA-kalibraattorilla mitään signaalia ei havaittu. Sitruunahappoa kokeiltiin myös kärsäkalibraattorilla, mutta mittausten perusteella ei voitu laskea kalibroitikerrointa. Sitruunahapon tapauksessa ongelmana saattaa olla yhdisteen alhainen hajoamislämpötila, jolloin sitä kuumennettaessa  $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ :seen yhdiste hajoaa osittain ennen kuin se päätyy mittalaitteeseen vaikuttaen laskettavan kalibroitikertoimen arvoon. Jatkossa sitruunahappomittauksia tulisi tehdä alemmilla haihdutuslämpötiloilla, kuten  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ :een lämpötilassa. Tällöin kuitenkin on kiinnitettävä huomiota mittausaikoihin, jotka voivat pitkittyä heikomman haihdutusprosessin seurauksena.

Rikkihappomittauksia tehtäessä huomattiin, että kertaluokkaa laimeammat kalibroitiliuokset tuottivat signaaleja verrattuna esimerkiksi maloni- ja meripihkahappoon. Rikkihappoa testattiin sekä KALIKKA- että kärsäkalibraattoreilla, mutta mittausten aikana esiintyneiden ongelmien takia mittausten pohjalta ei voitu laskea kalibroitikertoimen arvoa. Jatkossa rikkihappoa tulisi testata lisää, jotta sen sopivuutta kalibroitiyhdisteeksi voitaisiin varmemmin kommentoida. Rikkihapon tapauksessa ongelmaksi muodostuu sen reaktiivisuus, joten esimerkiksi liuottimien valinnassa on oltava tarkkana.

Sorbitolin merkillisen käytöksen takia sitä ei tutkittu pitkään. Sorbitolia voisi testata haihduttamalla sitä selkeästi korkeammissa lämpötiloissa, sillä sen hajoamislämpötilan perusteella hajoaminen ei ole ongelma.

Validointimittausten perusteella teflon-M- ja T-kalibraattori sekä käytetyt analyysimenetelmät toimivat oletetusti. PTR-ToF-massaspektrometrille asetonimittausten perusteella lasketut herkkyysarvot vastaavat aiemmin samanlaiselle laitteelle laskettuja arvoja, ja Vocus-PTR-massaspektrometrin tapauksessa herkkyys on kertaluokkaa suurempi kuin vastaavalle laitteelle asetonimittausten perusteella aiemmin määritellyt arvot.

Seuraava askel kalibroitiyhdisteiden tutkimisessa olisi tehdä monen kalibroitiyhdisteen liuoksia. Tätä kokeiltiin jo kärsäkalibraattorilla malonihappo-sitruunahappo-kalibroitiliuoksia käyttäen, mutta mittausten aikana ilmenneiden vaikeuksien takia kunnan tuloksia ei saatu. Kyseisten happojen sijaan voisi kokeilla muita yhdisteitä, kuten perfluorinoituja karboksyylihappoja tai korkeamman hajoamislämpötilan omaavia orgaanisia yhdisteitä.

Mittauksia tulisi tehdä lisää kärsä- ja T-kalibraattorilla, jota voidaan kehittää edelleen esimerkiksi lyhentämällä kalibraattoria. Tämä voidaan saada aikaiseksi esimerkiksi isompaa injektointipintana toimivaa T-palaa käyttämällä, jolloin tarvittavien liittimien lukumäärä

pienenee ja siten myös kalibraattori lyhenee.

Myös muita aineita kuin vettä voitaisiin kokeilla kalibrointiliuoksien liuottimena. Joitain mitauksia tehtiin malonihapolla käyttäen asetonia liuottimena, mutta mitään lopullisia johtopäätöksiä ei voida vetää saaduista tuloksista. Muun muassa asetonia voitaisiin kokeilla liuottimena käyttäen jotain muuta yhdistettä kalibrointiyhdisteenä. Eri liuottimia käytettäessä on muistettava kiinnittää huomiota kalibrointiyhdisteen ja liuottimen välisiin mahdollisiin kemiallisiin reaktioihin.

Tässä työssä PTR-ToF- ja Vocus-PTR-massaspektrometreillä tehtyjen validointimittausten ja Vogel et al. (2013) toimesta aikaisemmin tekemän tutkimuksen perusteella pisaranhaihdutusmenetelmä toimii kalibrointimenetelmänä. Tässä tutkielmassa myös validoitiin kahden osana tätä työtä kehitettyjen teflon-M- sekä T-kalibraattorin toiminta. Pisaranhaihdutusmenetelmä on siis edelleen lupaava menetelmä kalibrointiin, mutta heikosti haihtuvien yhdisteiden kalibroinnin haastavuuden takia jatkotutkimuksia on tehtävä. Tämän työn pohjalta on kuitenkin selkeitä suuntia jatkokehitykselle, jonka päämääränä on kehittää robusteja menetelmiä yleisesti käytettäväksi.

# Kirjallisuutta

- Bertram, T. H., Kimmel, J. R., Crisp, T. A., Ryder, O. S., Yatavelli, R. L. N., Thornton, J. A., Cubison, M. J., Gonin, M., and Worsnop, D. R. (2011). A field-deployable, chemical ionization time-of-flight mass spectrometer. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4:1471–1479.
- Bianchi, F., Kurtén, T., Riva, M., Mohr, C., Rissanen, M. P., Roldin, P., Berndt, T., Crounse, J. D., Wennberg, P. O., Mentel, T. F., Wildt, J., Junninen, H., Jokinen, T., Kulmala, M., Worsnop, D. R., Thornton, J. A., Donahue, N., Kjaergaard, H. G., and Ehn, M. (2019). Highly oxygenated organic molecules (HOM) from gas-phase autoxidation involving organic peroxy radicals: A key contributor to atmospheric aerosol. Painossa.
- Blake, R. S., Monks, P. S., and Ellis, A. M. (2009). Proton-transfer reaction mass spectrometry. *Chemical Reviews*, 109(3):861–896.
- Charlson, R. J., Schwartz, S. E., Hales, J. M., Cess, R. D., Coakley JR., J. A., Hansen, J. E., and Hofmann, D. J. (1992). Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science*, 255:423–430.
- de Hoffmann, E. and Stroobant, V. (2007). *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, England.
- DeCarlo, P. F., Kimmel, J. R., Trimborn, A., Northway, M. J., Jayne, J. T., Aiken, A. C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K. S., Worsnop, D. R., and Jimenez, J. L. (2006). Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Analytical Chemistry*, 78(24):8281–8289.
- Donahue, N. M., Kroll, J. H., Pandis, S. N., and Robinson, A. L. (2012). A two-dimensional volatility basis set – part 2: Diagnostics of organic-aerosol evolution. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2:615–634.
- Ehn, M., Thornton, J. A., Kleist, E., Sipilä, M., Junninen, H., Pullinen, I., Springer, M., Rubach, F., Tillmann, R., Lee, B., Lopez-Hilfiker, F., Andres, S., Acir, I.-H., Rissanen, M., Jokinen, T., Schobesberger, S., Kangasluoma, J., Kontkanen, J., Nieminen, T., Kurtén, T., Nielsen, L. B., Jørgensen, S., Kjaergaard, H. G., Canagaratna, M., Dal Maso, M., Berndt, T., Petäjä, T., Wahner, A., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., Worsnop, D. R., Wildt, J., and

- Mentel, T. F. (2014). A large source of low-volatility secondary organic aerosol. *Nature*, 506:476–496.
- Eisele, F. L. and Tanner, D. J. (1993). Measurement of the gas phase concentration of h<sub>2</sub>so<sub>4</sub> and methane sulfonic acid and estimates of h<sub>2</sub>so<sub>4</sub> production and loss in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 98:9001–9010.
- Freund, R. J., Wilson, W. J., and Sa, P. (2006). *Regression Analysis: Statistical modeling of a response variable*. Elsevier inc., 84 Theobald’s Road, London WC1X 8RR, UK.
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R., and Wildt, J. (2009). The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9:5155–5236.
- Heinritzi, M., Simon, M., Steiner, G., Wagner, A. C., Kürten, A., Hansel, A., and Curtius, J. (2016). Characterization of the mass-dependent transmission efficiency of a cims. *Atmos. Meas. Tech.*, 9:1449–1460.
- Hyttinen, N., Kupiainen-Määttä, O., Rissanen, M. P., Muuronen, M., Ehn, M., and Kurtén, T. (2015). Modeling the charging of highly oxidized cyclohexene ozonolysis products using nitrate-based chemical ionization. *Journal of Physical Chemistry*, 119:6339–6345.
- Hyttinen, N., Otkjær, R. V., Iyer, S., Jaergaard, H. G., Rissanen, M. P., Wennberg, P. O., and Kürten, A. (2018). Computational comparison of different reagent ions in the chemical ionization of oxidized multifunctional compounds. *Journal of Physical Chemistry*, 122:269–279.
- IPCC (2013). Fifth assessment report climate change 2013: The physical science basis: Wgi. Intergovernmental Panel on Climate Change. 2013.
- Jokinen, T., Sipilä, M., Junninen, H., Ehn, M., Lönn, G., Hakala, J., Petäjä, T., Mauldin, R. L. I., Kulmala, M., and Worsnop, D. R. (2012). Atmospheric sulphuric acid and neutral cluster measurements using CI-API-TOF. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12:4117–4125.
- Junninen, H., Ehn, M., Petäjä, T., Luosujärvi, L., Kotiaho, T., Kostiainen, R., Rohner, U., Gonin, M., Fuhrer, K., Kulmala, M., and Worsnop, D. R. (2010). A high-resolution mass spectrometer to measure atmospheric ion composition. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3:1039–1053.
- Kirkby, J., Curtius, J., Almeida, J., Dunne, E., Duplissy, J., Ehrhart, S., Franchin, A., Gagné, S., Ickes, L., Kürten, A., Kupc, A., Metzger, A., Riccobono, F., Rondo, L., Schobesberger, S., Tsagkogeorgas, G., Wimmer, D., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David,

- A., Dommen, J., Downard, A., Ehn, M., Flagan, R. C., Haider, S., Hansel, A., Hauser, D., Jud, W., Junninen, H., Kreissl, F., Kvashin, A., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Lima, J., Lovejoy, E. R., Makhmutov, V., Mathot, S., Mikkilä, J., Minginette, P., Mogo, S., Nieminen, T., Onnela, A., Pereira, P., Petäjä, T., Schnitzhofer, R., Seinfeld, J. H., Sipilä, M., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tomé, A., Vanhanen, J., Viisanen, Y., Vrtala, A., Wagner, P. E., Walther, H., Weingartner, E., Wex, H., Winkler, P. M., Carslaw, K. S., Worsnop, D. R., Baltensperger, U., and Kulmala, M. (2011). Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation. *Nature*, 476:429–436.
- Krechmer, J., Lopez-Hilfiker, F., Koss, A., Hutterli, M., Stoermer, C., Deming, B., Kimmel, J., Warneke, C., Holzinger, Y., Jayne, J., Worsnop, D. R., Fuhrer, K., Gonin, M., and de Gouw, J. (2018). Evaluation of a new reagent-ion source and focusing ion–molecule reactor for use in proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 90:12011–12018.
- Kroll, J. H. and Seinfeld, J. H. (2008). Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 42(16):3593–3624.
- Kulmala, M., Petäjä, T., Ehn, M., Thornton, J., Sipilä, M., Worsnop, D., and Kerminen, V.-M. (2014). Chemistry of atmospheric nucleation: On the recent advances on precursor characterization and atmospheric cluster composition in connection with atmospheric new particle formation. *Annual Review of Physical Chemistry*, 65:21–37.
- Kürten, A., Rondo, L., Ehrhart, S., and Curtius, J. (2012). Calibration of a chemical ionization mass spectrometer for the measurement of gaseous sulfuric acid. *Journal of Physical Chemistry*, 116:6375–6386.
- Lehtipalo, K., Rondo, L., Kontkanen, J., Schobesberger, S., Jokinen, T., Sarnela, N., Kürten, A., Ehrhart, S., Franchin, A., Nieminen, T., Riccobono, F., Sipilä, M., Yli-Juuti, T., Duplissy, J., Adamov, A., Ahlm, L., Almeida, J., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., Dommen, J., Downard, A. J., Dunne, E. M., Flagan, R. C., Guida, R., Hakala, J., Hansel, A., Jud, W., Kangasluoma, J., Kerminen, V.-M., Keskinen, H., Kim, J., Kirkby, J., Kupc, A., Kupiainen-Määttä, O., Laaksonen, A., Lawler, M. J., Leiminger, M., Mathot, S., Olenius, T., Ortega, I. K., Onnela, A., Petäjä, T., Praplan, A., Rissanen, M. P., Ruuskanen, T., Santos, F. D., Schallhart, S., Schnitzhofer, R., Simon, M., Smith, J. N., Tröstl, J., Tsagkogeorgas, G., Tomé, A., Vaattovaara, P., Vehkamäki, H., Vrtala, A. E., Wagner, P. E., Williamson, C., Wimmer, D., Winkler, P. M., Virtanen, A., Donahue, N. M., Carslaw, K. S., Baltensperger, U., Riipinen, I., Curtius, J., Worsnop, D. R., and Kulmala, M. (2016). The effect of acid–base clustering and ions on the growth of atmospheric nano-particles. *Nature Communications*, 7:1–9.
- Lopez-Hilfiker, F. D., Mohr, C., Ehn, M., Rubach, F., Kleist, E., Wildt, J., Mentel, T. F., Lutz, A., Hallquist, M., Worsnop, D., and Thornton, J. A. (2014). A novel method for online analysis of gas and particle composition: description and evaluation of a filter inlet for gases and aerosols (figaero). *Atmospheric Measurement Techniques*, 7:983–1001.

- Paasonen, P., Nieminen, T., Asmi, E., Manninen, H. E., Petäjä, T., Plass-Dülmer, C., Flentje, H., Birmili, W., Wiedensohler, A., Hörrak, U., Metzger, A., Hamed, A., Laaksonen, A., Facchini, M. C., Kerminen, V.-M., and Kulmala, M. (2010). On the roles of sulphuric acid and low-volatility organic vapours in the initial steps of atmospheric new particle formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10:11223–11242.
- Pagonis, D., Krechmer, J. E., de Gouw, J., Jimenez, J. L., and Ziemann, P. J. (2017). Effects of gas-wall partitioning in teflon tubing and instrumentation on time-resolved measurements of gas-phase organic compounds. *Atmospheric Measurement Techniques*, 10:4687–4696.
- Twomey, S. (1974). Pollution and the planetary albedo. *Atmospheric Environment*, 8:1251–1256.
- Vogel, A. L., Äijälä, M., Brüggemann, M., Ehn, M., Junninen, H., Petäjä, T., Worsnop, D. R., Kulmala, M., Williams, J., and Hoffmann, T. (2013). Online atmospheric pressure chemical ionization ion trap mass spectrometry (apci-it- $ms^n$ ) for measuring organic acids in concentrated bulk aerosol – a laboratory and field study. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6:431–443.
- Yinon, Y. and Klein, F. S. (1971). The quadrupole and its applications in vacuum technology and mass spectrometry. *Vacuum*, 21:379–383.
- Yuan, B., Koss, A., Warneke, C., Gilman, J. B., Lerner, B. M., Stark, H., and de Gouw, J. A. (2016). A high-resolution time-of-flight chemical ionization mass spectrometer utilizing hydronium ions ( $h_3o^+$  tof-cims) for measurements of volatile organic compounds in the atmosphere. *Atmos. Meas. Tech.*, 9:2735–2752.